MAR 7 1932

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDE-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Offau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. UND W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SIEMENOFF-Leningrad, SINGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, WOLF-Kiel UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

156. BAND, 5./6. HEFT

MIT 56 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Februar 1932

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

M. Samec und *J. R. Katz* (unter Mitarbeit von *J. C. Derksen*), Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. VIII. Inwieweit bestehen Verkleistern und Retrogradieren bei den mit nativer Stärke verwandten Substanzen? (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 11. 30) 321

J. R. Katz und *J. C. Derksen*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. IX. Das Röntgenspektrum der α-Dianylose stimmt weitgehend mit dem gewisser Stärkepräparate überein. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 12. 30) 337

J. R. Katz, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. X. Über die Wärmeverkleisterung als Gronzprozess und die Bedeutung dieser Tatsache für die Beurteilung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verkleisterungstemperatur. (Eingegangen am 17. 11. 30) 346

A. N. Kappanna, Die Kinetik der Zersetzung von Trichloressigsäure in wässerigen Lösungen. (Eingegangen am 4. 11. 31) 355

B. Iliin und *S. Wassiliaff*, Umkehrung der Reihenfolge von Benetzungswärmen durch Vorbehandlung der benetzten Pulver. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 19. 10. 31) 365

L. Tronstad, Optische Untersuchungen zur Frage der Passivität der Metalle. I. Eisen und Stahl. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 11. 31) 369

Werner Hiltner, Affinität und Wärmetönung der Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 11. 31) 398

K. v. Auwers, Zur Frage nach den Refraktionsäquivalenten des Fluors. (Eingegangen am 17. 11. 31) 411

G. Schiemann, Bemerkungen zu vorstehender Arbeit. (Eingegangen am 10. 12. 31) 421

Gerhard Trömel, Untersuchungen über die Bildung eines halogenfreien Apatits aus basischen Calciumphosphaten. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 12. 31) 422

H. Edler und *C. A. Knorr*, Über den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden auf die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 12. 31) 433

B. Kamienski, Elektrostatische Potentiale an der Phasengrenze Elektrolyt|unangreifbare Elektroden und die physikalische Chemie des Flotationsprozesses. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 2. 12. 31) 441

Bücherschau.

R. H. Fowler, Statistische Mechanik 445

E. v. Angerer, Wissenschaftliche Photographie. Eine Einführung in Theorie und Praxis 446

W. J. Schmidt, Dichroitische Färbung tierischer und pflanzlicher Gewebe. Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden 446

Smits-Haber, Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie 447

I. G. Farbenindustrie A.-G., Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung (Agfa) 447

I. M. Kolthoff, The colorimetric and potentiometric determination of Fe. Outline of electrometric titrations 448

Eingegangene Bücher 449

Druckfehlerberichtigung 449

Autorenregister von Band 158 450

Sachregister zu Band 153—158 451

Autorenregister zu Band 153—158 463

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

VIII. Inwieweit bestehen Verkleistern und Retrogradieren bei den mit nativer Stärke verwandten Substanzen?

Von

M. Samec und J. R. Katz.

Unter Mitarbeit von **J. C. Derksen.**

(Aus dem Chemischen Institut der Alexander-Universität in Ljubljana und aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 1930.)

Alle mit nativer Stärke verwandten Substanzen, welche noch Stärkecharakter haben (lösliche Stärke, Erythrogranulose, Erythroamylose, Amylodextrin), kommen sowohl in einer α- wie in einer β-Modifikation vor, können daher „retrogradieren" zu einer β-Modifikation. Obwohl diese Substanzen beim Erhitzen mit Wasser nicht „verkleistern", geben sie dabei doch eine α-Modifikation mit V-Spektrum. In zwei Fällen treten ganz scharfe V-Spektra auf, welche typische Kristallspektra sind. Stark abgebaute Dextrine und Glykogen weisen in 10%iger Lösung kein Retrogradieren auf.

1. Problemstellung.

Wird Stärke „abgebaut" — es sei uns gestattet, diese bekannte Tatsache kurz in Erinnerung zu bringen — sei es durch Säureeinwirkung, sei es durch Fermente, so entsteht zuerst lösliche Stärke, welche sich mit Jod blau färbt, dann eine Reihe von Präparaten, die, je stärker der „Abbau" vorgeschritten ist, um so kleineres Molargewicht haben (bei osmotischen Bestimmungen). Gleichzeitig sieht man, dass sie zwar noch Jod absorbieren, zuerst dabei noch eine rote bis braune Färbung geben, bei weiterem Abbau trotz der Jodadsorption keine Färbung mehr aufweisen. Eine strikte Parallele besteht aber

[1]) Frühere Abhandlungen dieser Reihe: I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 37. 1930. II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 60. 1930. III. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 67. 1930. IV. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 81. 1930. V. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 90. 1930. VI. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 100. 1930. VII. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **155**, 199. 1931.

nicht zwischen beiden Reihen von Erscheinungen[1]); es gibt z. B. Substanzen, welche sich mit Jod rotbraun färben und dennoch ein gleich hohes Molargewicht wie die sich mit Jod blau färbenden löslichen Präparate aufweisen, sogenannte Erythroamylosen nach M. Samec[2]).

Eine Verkleisterung beim Erhitzen dieser Substanzen mit Wasser ist nicht beschrieben worden. Eine eigentliche Verkleisterung weist nur die native Stärke auf.

Es scheint uns nun von prinzipieller Bedeutung, zu untersuchen, ob sich nicht nur bei nativer Stärke, sondern auch bei den hochmolekularen Abbauprodukten der nativen Stärke und bei den sonstigen mit Stärke verwandten Substanzen ein Vorkommen verschiedener Modifikationen feststellen lässt, welches dem bei nativer Stärke beobachteten Unterschied der α-Stärke und der β-Stärke (bzw. den verschiedenen Arten der β-Stärke) entspricht. Die röntgenspektrographische Untersuchung der eigentlichen Dextrine — im Anschluss an das Problem der Bildung der Brotkruste beim Backen — wird in einer folgenden Abhandlung dieser Reihe behandelt werden; wir wollen hier nur kurz auf die Frage der Dextrine eingehen.

Wir haben als die wahrscheinlichste Erklärung der verschiedenen Röntgenspektra (*A*-, *B*-, *C*- und *V*-Spektrum) bei den nativen Stärkearten in natürlichem, verkleistertem und retrogradiertem Zustande angenommen, dass verschiedene Modifikationen vorliegen, welche durch eine verschiedene Ordnung bzw. Form oder Wassergehalt der $C_6H_{10}O_5$-Reste im Kristallverband gekennzeichnet sind. Vermutlich liegen hier Isomerien der Stärkepolysaccharide vor bzw. kleine chemische Änderungen in denselben[3]). Wir haben weiter gesehen, dass diese verschiedenen Modifikationen eine Parallele finden in den beiden

[1]) Über die Ungleichheiten im Verlauf von Abbau und Jodfarbe beim diastatischen Abbau siehe z. B. W. Biltz (Z. physikal. Ch. **83**, 689. 1913). Überdies hat A. Pictet Hexosane gleicher Molekulargrösse dargestellt, welche sich mit Jod färben und nicht färben (Ann. Soc. Espagnola Fis. Ch. **27**, 450. 1930). Siehe auch Helv. chim. Acta **7**, 934. 1924. **12**, 700. 1929. Man vgl. auch A. Steingröver, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1352. 1929. [2]) M. Samec und A. Meyer, Kollch. Beih. **16**, 91, 95. 1922. M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, S. 27, 42 usw. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. [3]) Siehe Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung, besonders I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 37, 58. 1930, besonders S. 57 und 58. IV. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 81. 1930, besonders S. 81, 82 und 89. VII. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **155**, 199. 1930.

Modifikationen der Cellulose, native und mercerisierte[1]); dass also solche Isomerien bzw. solche kleinen Unterschiede bei mehr als einem Polysaccharid vorkommen und daher auch bei weiteren Polysacchariden (vielleicht bei allen) zu erwarten sind[1]).

Als es sich nun zeigte, dass Amylopektin und Amylose beide in einer Modifikation mit *V*-Spektrum und in einer mit *B*-Spektrum auftreten[2]) — obwohl Amylopektin Phosphorsäure esterartig gebunden hält und Amylose keine Phosphorsäure enthält —, schien es uns wahrscheinlich, dass auch lösliche Stärke und andere hochmolekulare Abbauprodukte der Stärke in zwei und mehr Modifikationen auftreten können. Wir haben dann nach solchen gesucht.

Da es wichtig ist, dass die untersuchten Stärkepräparate möglichst einheitlich und möglichst gut definiert sind, hatte anfänglich M. Samec sich bereit erklärt, für den zweitgenannten von uns eine Anzahl Präparate herzustellen, bei denen es sich lohnen würde, sie nach dem oben genannten Gesichtspunkt röntgenographisch zu studieren. Als dabei unerwartete, interessante Ergebnisse auftraten[3]), haben wir dieses Thema gemeinschaftlich weiter verfolgt und publizieren das Ergebnis gemeinschaftlich. Der zu zweit genannte Autor möchte Herrn M. Samec Dank sagen für seine freundliche Zustimmung, diese Abhandlung trotzdem in der Reihe der „Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung" erscheinen zu lassen.

2. Vorkommen verschiedener Modifikationen bei löslichen Stärkearten.

Lösliche Stärke nach Lintner[4]) und solche nach Zulkowski[5]) bilden nach den Untersuchungen von M. Samec und seinen Mitarbeitern extrem verschiedene Typen löslicher Stärke[6]). Bei der Lintner-Stärke — durch die Einwirkung von kalten Mineralsäuren, z. B. $7^1/_2$%ige Salzsäure, auf die native Stärke erhalten — ist das Molargewicht nur wenig kleiner geworden als bei Amylopektin und Amylose; Samec fand z. B. bei Kartoffelstärke für Amylopektin

[1]) Siehe IV. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 81. 1930. [2]) Siehe VII. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **155**, 199. 1930. [3]) Einerseits in bezug auf Retrogradieren zum *A*-Spektrum, andererseits durch das Auftreten der zu beschreibenden scharfen „*V*-Spektra". [4]) C. Lintner, J. pr. Ch. N. F. **34**, 381. 1886. [5]) E. Zulkowski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1395. 1880. [6]) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, S. 212 bis 235. 1927. M. Samec und S. Jenčič, Kolloid. Beih. **7**, 157. 1915.

110000, für Amylose 79000, für LINTNER-Stärke 48000[1]). Die Phosphorsäure ist in ihrer esterartigen Bindung an die Stärke[2]) fast ganz erhalten geblieben. Die LINTNER-Stärke ist daher löslich gemacht worden unter sehr geringem Abbau.

Bei der ZULKOWSKI-Stärke — durch Erhitzen der nativen Kartoffelstärke mit Glycerin auf 180° erhalten — hat ein sehr weitgehender Abbau stattgefunden. Es ist die Phosphorsäure ganz abgespalten worden, und gleichzeitig ist das Molargewicht auf die Grössenordnung 17000 gefallen[3]).

Es wurde nun lösliche Stärke nach LINTNER und solche nach ZULKOWSKI — beide aus Kartoffelstärke hergestellt — untersucht. Die LINTNER-Stärke bestand nach der Säurebehandlung noch aus Körnern, welche bei mikroskopischer Untersuchung nur wenig verändert schienen; die Schichtung und das exzentrische Polarisationskreuz der Kartoffelstärke waren anscheinend unverändert geblieben. Doch lösten die Körner sich jetzt beim Erhitzen ohne Kleisterbildung zu einer wasserklaren, dünnflüssigen Lösung auf. Die ZULKOWSKI-Stärke bestand aus Körnern ähnlicher Form und Grösse wie die ursprüngliche Kartoffelstärke mit ähnlichem exzentrischem Polarisationskreuz, aber ohne Schichtung. Sie waren offenbar „künstliche Stärkekörner"[4]), welche Sphärokristallen gleich zu setzen sind. Sie lösten sich beim leichten Erhitzen zu einer wasserklaren Lösung auf.

Beide Präparate gaben im vorliegenden lufttrockenen Zustande ein typisches scharfes *B*-Spektrum, das im Durchmesser und in der relativen Intensität der Kreise nicht vom *B*-Spektrum der nativen Kartoffelstärke zu unterscheiden war[5]). Es mag hervorgehoben sein, dass die Körner der ZULKOWSKI-Stärke einmal ein typisches, schwarzes Polarisationskreuz, andererseits ein typisches Kristallspektrum aufweisen. Die Kriställchen der Stärke müssen daher in diesen Körnern radiär geordnet liegen; die alte Auffassung, dass sie als Sphärokristalle zu betrachten sind, wird bei der ZULKOWSKI-Stärke von den Röntgenversuchen gut bestätigt.

Beide Arten löslicher Stärke wurden dann in heissem Wasser zu einer 10%igen Lösung aufgelöst. Dieselbe wurde warm mit der

[1]) Diese und alle weiteren Molargewichte sind aus der Messung des osmotischen Druckes berechnet worden mit den daran zur Zeit noch haftenden Unsicherheiten (wie DONNAN-Effekt, Solvatation usw.). Als vergleichende Untersuchung haben sie aber sicher ihre Bedeutung. [2]) M. SAMEC, loc. cit., S. 27, 223. M. SAMEC und A. MEYER, Kollch. Beih. **16**, 91, 95. 1922. M. SAMEC und S. JENČIČ, loc. cit., S. 160. [3]) M. SAMEC, loc. cit., S. 235. M. SAMEC und S. JENČIČ, loc. cit., S. 167, 168. [4]) Über künstliche Stärkekörner siehe die Literaturübersicht bei M. SAMEC, Kolloidchemie der Stärke, S. 408 bis 414. 1917. [5]) Bis auf die Lage der Interferenz 6b der ZULKOWSKI-Stärke, die etwas kleiner gefunden wurde.

20fachen Menge 96 %igem Alkohol präzipiert. Dieses Präzipitat ergab ein typisches *V*-Spektrum, in welchem der 1-Ring gut sichtbar war. Die Interferenzkreise hatten innerhalb der Fehlergrenzen den gewöhnlichen Durchmesser. Der 4'- und der 6'-Ring waren an stark beleuchteten oder dunkel entwickelten Negativen gut sichtbar — wiederum als scharfe Schwärzungsgrenzen — ebenso wie die bei verkleisterter, nativer Stärke, wenn bei Zimmertemperatur mit Alkohol entwässert.

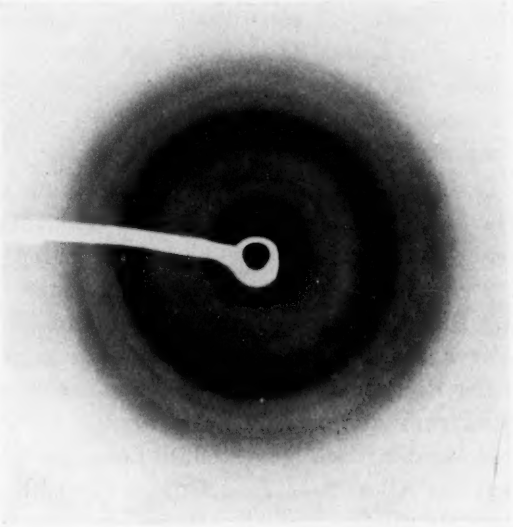


Fig. 1. *B*-Spektrum der löslichen Stärke nach LINTNER (retrogradiert). (Aus Kartoffelstärke.)

Beide Lösungen wurden einige Wochen lang im Eisschrank aufbewahrt; sie trübten sich dabei und gaben dann eine Gallerte. Dieselbe wurde mit der 20fachen Menge 96 %igen Alkohols gründlich gemischt und dadurch entwässert. Das Präzipitat — mit Übermass 96 %igem Alkohol entwässert — gab ein typisches *B*-Spektrum.

3. Erythrogranulose aus Klebreis[1]).

Nach Untersuchungen von W. NÄGELI, A. MEYER, W. BÜTSCHLI u. a., die vielleicht nicht genug beachtet worden sind, soll in jedem

[1]) Dieselbe — es mag daran erinnert werden — ist nicht ohne weiteres als Abbauprodukt der Stärke zu betrachten.

Stärkekorn eine kleine Menge Substanz anwesend sein, welche sich mit Jod rot färbt[1]). In Klebreis (Oryza glutinosa) finden sich bekanntlich ganze Stärkekörner, welche sich mit Jod rot färben.

Ein aus Klebreis hergestelltes Präparat — von Prof. H. P. Wysman vor etwa 25 Jahren bereitet und an J. R. Katz für seine Untersuchungen über Quellung geschenkt[2]) — stand uns zur Verfügung. Das Präparat bildet ein in kaltem Wasser gut lösliches, weisses Pulver; die Lösung färbt sich mit Jod rotbraun.

Ein zweites Präparat war von uns selber für diese Untersuchungen bereitet worden. Es war aus Klebreis dargestellt worden durch Feinreiben der Körner und Ausziehen mit kaltem Wasser; dieser Extrakt wurde mit Übermass Alkohol präzipitiert und der Niederschlag unter Alkohol aufbewahrt. Er war leicht löslich in kaltem Wasser.

10%ige Lösungen der Erythrogranulose Wysman in kaltem Wasser wurden mit Alkohol gefällt; sowohl die sofort ausfallende wie die langsam sich abscheidende Fraktion zeigten ein typisches *V*-Spektrum. Der 1′-Ring ist gut sichtbar und etwas stärker als die 2′-Interferenz. Die 4′- und 6′-Ringe waren (ähnlich wie bei verkleisterter nativer Stärke) als scharfe Schwärzungsgrenze sichtbar. Der Diameter der Ringe stimmte innerhalb der Fehlergrenzen überein mit dem *V*-Spektrum der nativen Stärkearten. Es wurde ein Teil der mit Alkohol aus der frisch hergestellten Lösung gefällten Substanz nach Abpressen des Alkohols 2 Tage lang in einem Exsiccatorgefäss über Wasser gestellt; dabei wird das Diagramm zum *B*-Spektrum[3]).

Eine konzentrierte Lösung wurde 3 Wochen lang im Eisschrank zum Retrogradieren gestellt. Sie wurde dann mit der 20fachen Menge Alkohol gefällt. Dieses Präparat gab gleichfalls ein *B*-Spektrum.

Zu erwähnen ist, dass das Präparat Wysmans, ohne Umlösen untersucht, ein typisches *V*-Spektrum gab[4]), obwohl das Präparat wenigstens 25 Jahre lang in lufttrockenem Zustande aufbewahrt worden war. Ein Retrogradieren im lufttrockenen Zustande (etwa 15% Wasser) hatte daher in 25 Jahren nicht nachweislich stattgefunden;

---

[1]) Siehe M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, S. 42. Th. Steinkopff, Leipzig und Dresden 1927. [2]) J. R. Katz, Gesetze der Quellung (Kollch. Beih. **9**, 1. 1917, besonders S. 94, 98). [3]) Dessen 6-Ringe etwas schlecht gespalten waren und dessen 1-Ring schwächer als bei nativer Kartoffelstärke war (in bezug auf die Intensität des 4-Ringes). Schlecht gespaltene 6-Ringe findet man bei den verschiedensten Stärkepräparaten, welche mit kleinem Wassergehalt retrogradiert haben. [4]) Pressstäbchen unter Anwendung von etwas 96%igem Alkohol.

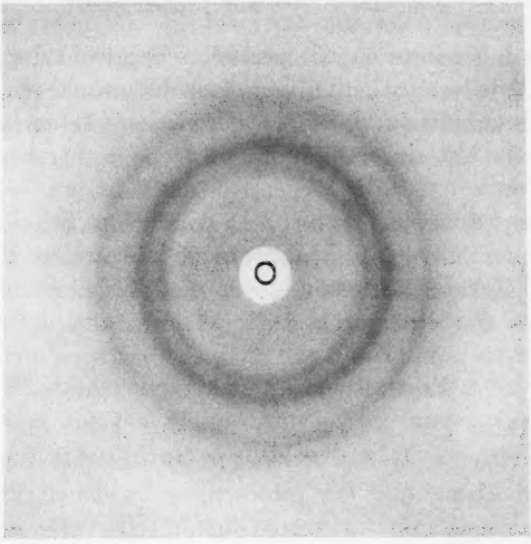


Fig. 2. *A*-Spektrum von Erythroamylose,
(Aus Kartoffelstärke.)

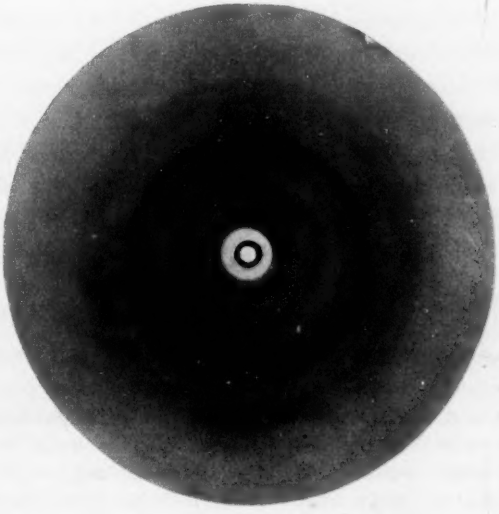


Fig. 3. *B*-Spektrum von gleicher Erythroamylose.

so komplett kann durch Wassermangel das Retrogradieren gehemmt werden!

Die selbst bereitete Erythrogranulose zeigte in der Form in der sie vorlag ein besonders auffälliges *A*-Spektrum sui generis. Es hat einen Ring innerhalb des 3. Ringes, der grössere Intensität besitzt als der 2-Ring sonst hat, ungefähr an dessen Stelle liegt; eine 1-Interferenz fehlt.

Je nach den Umständen kann also beim Retrogradieren der Erythrogranulose ein *A*- oder ein *B*-Spektrum auftreten. Bekanntlich nennen wir das *A*-Spektrum ein weizenähnliches, das *B*-Spektrum ein kartoffelähnliches Diagramm.

4. Erythroamylose aus Amylopektin.

Amylopektin gibt bekanntlich mit Jod keine reinblaue Farbe, sondern eine violette. M. Samec hat gezeigt, dass das Amylopektin bei fraktionierter Abspaltung der esterartig gebundenen Phosphorsäure gewisse Fraktionen gibt — sowohl aus Weizen- wie aus Kartoffelstärke —, welche sich mit Jod rotbraun färben[1]). Und zwar liegt hier — wie schon erwähnt — nicht ein Dextrin vor; denn das Molargewicht ist nicht kleiner als bei den (sich mit Jod blau färbenden) Amylosen, sondern eher grösser[2]); das Präparat ist nahezu phosphorsäurefrei.

Die von uns untersuchte Erythroamylose war das in früheren Publikationen des erstgenannten von uns als Sol III bezeichnete Präparat[3]). Es wies, wenn im frisch bereiteten Zustande mit Übermass Alkohol präzipiert und ausgiebig entwässert, sowohl bei Sol III aus Weizen- wie aus Kartoffelstärke, ein typisches *V*-Spektrum auf. Zur Trockne gebracht durch Eindampfen bei etwas erhöhter Temperatur (35° bis 50° C), wies es, je nach dem Präparat, ein *A*- oder ein *B*-Spektrum auf. Es kann daher, je nach den Umständen, aus der α-Modifikation entweder eine β_A- oder eine β_B-Modifikation entstehen[4]). Dieses Ergebnis scheint uns von erheblicher theoretischer Bedeutung zu sein; denn wir sehen hier

[1]) M. Samec und A. Mayer, C. r. **172**, 1079. 1921. Kollch. Beih. **13**, 272. 1921. [2]) M. Samec und A. Mayer, loc. cit. M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, S. 27. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927. [3]) M. Samec und M. Blinc, Kollch. Beih. **30**, 165. 1930. [4]) Native Stärke, mag sie ein *A*- oder ein *B*-Spektrum aufweisen, gibt nach Verkleisterung und Retrogradieren immer ein *B*-Spektrum (V. Mitteilung dieser Reihe: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 90. 1930).

klar die typische β_A-Modifikation in vitro aus der α-Modifikation entstehen, während wir sie bis jetzt nur als eine der Formen der nativen Stärke kennengelernt haben. Die genauere Untersuchung der Umstände, von denen es abhängt, ob bei dieser und bei anderen Stärkepräparaten die β_A- oder die β_B-Modifikation aus der α-Modifikation entsteht, erfolgt bald in einer folgenden Abhandlung.

Ähnliches wurde schon bei der Erythrogranulose beobachtet; jedoch war da das auftretende *A*-Spektrum etwas atypisch, während es bei der Erythroamylose ein typisches *A*-Spektrum ist. Da auch bei Amylodextrin (siehe dort) ein *A*- oder ein *B*-Spektrum je nach Umständen auftrat, scheinen die sich mit Jod rot oder braun färbenden Substanzen je nach den Umständen zu einem *A*- oder zu einem *B*-Spektrum retrogradieren zu können.

Die genannten *V*-, *A*- und *B*-Spektra waren von denen der nativen Stärke nicht zu unterscheiden[1]).

5. Glykogen (aus Miesmuscheln).

Das Mercksche Präparat wurde gereinigt durch mehrfaches Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Übermass Alkohol. Das Präparat löste sich in kaltem Wasser glatt zu einer opalisierenden Lösung. Die Lösung färbte sich rotbraun mit Jod. M. Samec hat das Molekulargewicht des Glykogens osmometrisch zu etwa 114000 bestimmt[2]).

Die frisch gefällte 10%ige Lösung gab ein Spektrum, das ähnlich wie ein Flüssigkeitsspektrum aussieht; ein breiter „amorpher" Ring ($r_{40} = 23{\cdot}9$ mm, $d = 4{\cdot}4$ Å) und ein schmaler Ring ($r_{40} = 16{\cdot}8$ mm, $d = 7{\cdot}5$ Å). Nimmt man das Präparat mehrmals auf, so bleibt ein gewisser Zweifel bestehen, ob das Diagramm nicht eher ein sehr verwaschenes Kristallspektrum ist. Die Erfahrung mit Celluloid, Acetylcellulose, Nitrocellulose, Gelatine[3]) usw. lehrt, wie oft schon das Röntgenspektrum einer hochmolekularen Substanz zuerst für amorph gehalten wurde,

[1]) Bei den nativen Stärkearten wurde beobachtet (Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung, V. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 92. 1930), dass die *A*-Spektra etwas breitere Interferenzen haben als die *B*-Spektra, wodurch sie unschärfer aussehen. Die Schärfe der Negative von Erythroamylose mit *A*-Spektrum ist nicht viel grösser, als bei der nativen Weizenstärke.
[2]) M. Samec und V. Isajević, C. r. **176**, 1419. 1923. Das von uns untersuchte reine Glykogen wurde uns von Herrn Prof. H. Pringsheim freundlichst überlassen.
[3]) Gelatine gab bei P. Scherrers erster Untersuchung ein aus zwei amorphen Ringen bestehendes Spektrum, während es nach späteren Untersuchungen von J. R. Katz und O. Gerngross eine Reihe typischer Kristallinterferenzen enthält.

um sich nachher als kristallinisch herauszustellen. Stellt man das Glykogen 1 bis 2 Tage in gesättigten Wasserdampf, so zeigt es mit Alkohol ausgefällt wiederum das gleiche Röntgenspektrum.

Bewahrt man diese 10%ige Lösung 4 Wochen im Eisschrank auf, so zeigt das Glykogen nach dem Ausfallen der Lösung wiederum das gleiche Röntgenspektrum wie vor dem Altern. Diese Tatsache entspricht der üblichen Angabe in den Lehrbüchern, dass Glykogen nicht retrogradiert.

6. Bei 150° bis 155° in Lösung erhitzte Stärke.

Erhitzt man eine 2%ige Stärkelösung kurze Zeit ($^1/_2$ Stunde) auf 150° bis 155° C, so findet nach den Erfahrungen von M. Samec und Mitarbeitern eine auffällige Homogenisierung der Stärkesubstanz

Fig. 4.
Scharfes *V*-Spektrum von bei 155° in Lösung erhitzter Kartoffelstärke.

statt[1]). Es wird einmal die Phosphorsäure abgespalten, so dass durch Elektrodialyse keine Trennung in eine Solphase (Amylose) und in eine Gelphase (Amylopektin) mehr möglich ist. Und es ist andererseits anzunehmen, dass wahrscheinlich eine Umlagerung der ver-

[1]) M. Samec und S. Jenčič, Kolloch. Beih. **7**, 137. 1915. M. Samec und H. Haerdtl, Kolloch. Beih. **12**, 281. 1919. M. Samec, Bioch. Z. **186**, 350. 1927.

schiedenen Stärkemodifikationen (mit verschiedener Form oder Gruppierung der $C_6H_{10}O_5$-Reste) in eine einzige Modifikation stattfindet (bzw., dass in allen das Wasser in gleicher Art gebunden wird).

Die wie oben erhaltene Lösung färbt sich mit Jod reinblau. Wir haben hier es anscheinend mit einer typischen, noch wenig abgebauten Stärke zu tun[1]). Einem Volumen der Lösung werden zwei Volumina Alkohol zugefügt. Das entstandene Präzipitat wird mit 96 %igem Alkohol entwässert und als trockenes Pressstäbchen untersucht. Die Spektra der so hergestellten Präparate fielen — abhängig von scheinbaren Kleinigkeiten in der Bereitung des Präparats — verschieden scharf aus. Wir werden hier in erster Linie die schärfsten beschreiben. Dieselben bestanden ganz aus typischen, scharfen Kristallinterferenzen. An der Stelle der 4′- und 6′-Interferenz lagen scharfe Kristallinterferenzen. Fig. 4 und Tabelle 1 geben die Lage dieser Interferenzen. Dieselben weichen in Lage und relativer Intensität etwas von den Interferenzen des gewöhnlichen *V*-Spektrums ab. Wegen der Unschärfe des gewöhnlichen *V*-Spektrums fällt es vorläufig schwer, den Wert dieser kleinen Unterschiede richtig zu beurteilen.

Das Präparat retrogradiert zu einem typischen *B*-Spektrum[2]), das durch ungewöhnliche Schärfe und Schmalheit der Interferenzen charakterisiert ist. Lösungen der Substanz zeigen typisches kolloidchemisches Retrogradieren.

7. Amylodextrin.

Durch Einwirkung von anorganischen Säuren auf Stärke kann man ein noch hochmolekulares kristallisiertes Abbauprodukt der Stärke darstellen, das Amylodextrin von Nägeli[3]) und Arthur Meyer[4]), das an der Grenze zwischen Stärke und eigentlichem Dextrin steht. Es kristallisiert in schönen Sphärokristallen mit dem typischen schwarzen Polarisationskreuz. Es färbt sich mit Jod braun.

[1]) Wird das Erhitzen längere Zeit fortgeführt, so entstehen Amylodextrin, Dextrine und Zucker. [2]) Als Möglichkeit muss die Hypothese diskutiert werden, dass das neue scharfe Spektrum nicht ein verschärftes *V*-Spektrum ist, sondern das Spektrum einer Modifikation sui generis. Auf diesem schwierigen Gebiet muss man alle Möglichkeiten im Auge behalten und diskutieren. Doch spricht vorläufig sehr wenig für diese Auffassung, nach welcher eventuell eine α'-, von einer α-Modifikation zu unterscheiden wäre. [3]) Walter Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntnis der Stärkegruppe, Leipzig 1874. [4]) Arthur Meyer, Die Stärkekörner.

Für ein diesem Präparat verwandtes Amylodextrin nach LINTNER und DÜLL (mit Diastase bereitet) wurde ein noch recht hohes Molargewicht (osmometrisch) festgestellt; LINTNER und DÜLL[1]) fanden für dasselbe 17500, W. BILTZ[2]) 21000, M. SAMEC[3]) 37000. Da es sich in typischen Kristallen abscheidet und beim Umkristallisieren konstante Eigenschaften haben soll, wird es von vielen Forschern für eine besonders gut charakterisierte Stärkesubstanz gehalten.

Es standen uns Präparate zur Verfügung, welche von Prof. H. P. WYSMAN nach der Vorschrift NÄGELIS[4]) bereitet worden waren und wovon J. R. KATZ bei seinen Quellungsuntersuchungen die Wasserdampfspannung als Funktion des Wassergehalts bestimmt hatte[5]). Weiterhin konnten wir ein Originalpräparat von ARTHUR MEYER untersuchen, das für ähnliche Quellungsversuche gebraucht worden war[6]). Endlich wurde die Substanz nach der Vorschrift ARTHUR MEYERS von uns selber hergestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren zu einem grossen Reinheitsgrad gebracht; auch nach NÄGELI haben wir selbst Amylodextrin bereitet.

Diese Präparate wurden in warmem Wasser gelöst und mit Übermass Alkohol gefällt als weisses an der Luft leicht zerfliessbares Pulver. Dieses Präzipitat wurde mit Übermass Alkohol entwässert, abgepresst und wurde als Pressstäbchen, später in zugeschmolzenen, dünnwandigen Glasröhrchen untersucht. An der Luft zerfliesst es sonst zu einer klebrigen Masse[7]). In Wasser gelöst — es ist sehr leicht löslich — retrogradiert es zu einem nahezu unlöslichen Körper.

Dieses Präparat gab ein nur aus scharfen Interferenzen bestehendes Spektrum; dasselbe besteht jetzt aus einer viel grösseren Anzahl von Interferenzen, welche alle den Charakter von typischen, scharfen Linien haben. Die intensivsten Linien liegen nur annähernd an der gleichen Stelle wie die Interferenzen des *V*-Spektrums, wie folgende Figur und Tabelle 1 lehrt. Auch die relative Intensität ist etwas anders, weicht übrigens auch etwas von derjenigen des vorigen Präparats (155° erhitzt) ab. Beim Retrogradieren gab das Präparat

[1]) L. J. LINTNER und G. DÜLL, loc. cit. [2]) W. BILTZ, Z. physikal. Ch. 83, 683. 1913. [3]) M. SAMEC, Bioch. Z. 187, 130. 1927. [4]) WALTER NÄGELI, loc. cit. [5]) J. R. KATZ, Gesetze der Quellung (Kollch. Beih. 9, 1. 1917, besonders S. 84). [6]) J. R. KATZ, Gesetze der Quellung (Kollch. Beih. 9, 1. 1917, besonders S. 84). [7]) Man darf zur Entwässerung keinen stärkeren als 96%igen Alkohol anwenden. Sonst ändert sich das Röntgenspektrum, und zwar in ähnlichem Sinne, wie bei der Stärke bei dem Übergang von *V*- in *VT*-Spektrum.

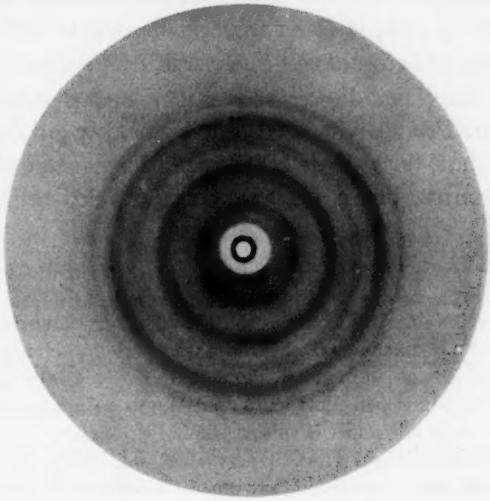


Fig. 5. Scharfes *V*-Spektrum des Amylodextrins.
(Nach NÄGELI, aus Kartoffelstärke.)

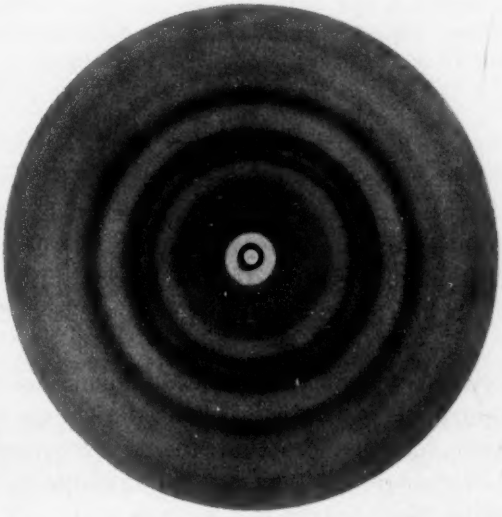


Fig. 6. *A*-Spektrum des gleichen Amylodextrins.
Der 2-Ring ist zu zwei scharfen Ringen gespaltet (während bei anderen *A*-Spektra ein auffällig breiter 2-Ring gefunden wird, wohl infolge dieser Verdoppelung). Der 4-Ring ist zu zwei Ringen gespaltet.

ein typisches *A*-Spektrum von besonders grosser Schärfe, mit scharfem doppeltem 2-Ring. Der 1-Ring fehlt in den besten Präparaten. Ein Präparat retrogradierte zum *B*-Spektrum (ungewöhnlich scharf).

Übrigens mag bei diesen scharfen *V*-Spektra nochmals betont werden, was im Prinzip von allen Stärkespektra gilt, dass man nicht die Gewissheit hat, dass sie das Spektrum des ganzen Stärkepräparats bilden; sie könnten bloss das Spektrum des kristallisierten Anteils desselben sein.

8. Dextrine.

Die mit Säure, Malzextrakt oder durch Erhitzen bereiteten Dextrine benehmen sich sehr verschieden, je nachdem die Stärke stark oder schwach abgebaut worden ist. Wenn sie stark abgebaut worden ist, können in 10- bis 30%igen Lösungen die Zeichen des kolloidchemischen Retrogradierens[1]) anscheinend fehlen. Frisch oder nach längerer Zeit mit grossem Übermass Alkohol präzipitiert, geben sie dann das gleiche unscharfe Röntgenspektrum. Es ist aber zweifelhaft, ob die Entwässerung mit Alkohol schnell genug geschehen ist, um die Nichtänderung des Röntgenspektrums beweiskräftig zu machen für fehlendes Retrogradieren.

Wenig abgebaute Dextrine können starkes kolloidchemisches Retrogradieren aufweisen. Die 10%igen Lösungen trüben sich dann mit der Zeit und bilden einen weissen Niederschlag. Derselbe kann ein typisches *B*-Spektrum geben.

Zwischen diesen beiden Typen gibt es viele Zwischenstufen. Das Thema Dextrine ist so kompliziert, dass es hier nur kurz zur Vervollständigung der vorliegenden Abhandlung angeführt wird. Eine folgende Abhandlung dieser Reihe wird sich mit dem Thema Dextrine ausführlicher beschäftigen.

9. Zusammenfassung.

Zusammenfassend sehen wir, dass die mit Stärke eng verwandten Substanzen und Abbauprodukte (bis mit Amylodextrin) ebenso wie die native Stärke in einer α-Modifikation und in einer β-Modifikation vorkommen. Nur beim Glykogen konnten wir keine solche verschiedenen Modifikationen feststellen.

Das Auftreten dieser verschiedenen Modifikationen ist daher für die ganze Stärkegruppe, wenn die Substanzen nicht zu weit abgebaut sind, charakteristisch. Jedes Präparat, das noch Stärkecharakter hat, kommt sowohl in einer α- wie in einer β-Modifikation vor, kann daher (zu einer β-Modifikation) retrogradieren.

[1]) Siehe III. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 67. 1930, besonders S. 78, über die verschiedenen Definitionen des Retrogradierens.

Besonders auffällig ist endlich, dass zwar verkleisterte Stärke aus α-Stärke besteht, dass aber die α-Modifikation auch bei Stärkepräparaten, welche keine „Verkleisterung" aufweisen, regelmässig vorkommt[1]).

Anhang. Tabellen.

Tabelle 1.

Vergleichung der Interferenzen der verschiedenen *V*-Spektra.

Durchmesser der Interferenzen in Millimeter bei 40 mm Abstand zwischen Präparat und Platte.

Substanz	Interferenz			
	1′	2′	5′	6′
a) unscharfe *V*-Spektra:				
Kartoffelstärke	10·7	17·8	28·6	—
Lösliche Stärke nach LINTNER	10·7	17·8	28·6	—
Lösliche Stärke nach ZULKOWSKI	10·7	17·8	28·8	—
Erythrogranulose (WYSMAN)	10·7	17·8	28·7	—
Erythroamylose (sol III)	10·7	17·8	28·7	—
Amylopektin aus Weizen (fast scharf)	—[2])	17·8	29·2	—
b) scharfe *V*-Spektra:				
Weizenstärke[3])	—	18·3	29·0	33·4
Kartoffelstärke 155° erhitzt	10·7	18·4	29·1	33·4
Amylodextrin nach NÄGELI	10·6	18·6	29·2	33·2

In bezug auf die relative Intensität der 2′- und 5′-Interferenzen des *V*-Spektrums — für die Bezeichnung verweisen wir auf die I. Mitteilung dieser Reihe[4]) — ist folgendes zu erwähnen. Bei den gewöhnlichen unscharfen Verkleisterungsspektra ist 2′ schwächer als 5′. Bei Kartoffelstärke 155° erhitzt, sind beide annähernd gleich intensiv. Auch bei Amylodextrin sind sie annähernd gleich intensiv.

[1]) Auch ein drittes und ein viertes Röntgenspektrum wurde bei einigen Stärkepräparaten beobachtet. Wahrscheinlich gibt es eine amorphe Stärkemodifikation, die vielleicht bei unscharfen *V*-Spektra ein scharfes Spektrum überlagert. Auf diese Fragen kommen folgende Abhandlungen ausführlich zurück. [2]) Schlecht zu vermessen, weil sehr breite Interferenz. [3]) Durch Verkleistern mit wenig Wasser und vorsichtiges Austrocknen bei erhöhter Temperatur dargestellt. [4]) Z. physikal. Ch. (A) **150**, 46. 1930.

Tabelle 2. Vergleichung der Interferenzkreise der verschiedenen Retrogradationsspektra.

Durchmesser der Interferenzen in Millimeter bei 40 mm Abstand zwischen Präparat und Platte.

Substanz	Interferenz					
	1	3	4	5	6a	6b
a) *B*-Spektra:						
Native Kartoffelstärke	7·9	21·2	25.0	29·0	33·0	36·2
Retrogradierte lösliche Stärke nach LINTNER	7·9	21·2	25·0	29·1	33·1	36·3
Retrogradierte lösliche Stärke nach ZULKOWSKY	7·9	21·2	24·8	28·8	32·9	35·6
Retrogradierte Erythroamylose (sol III)	8·0	21·1	24·9	29·0	33·0	36·1
Retrogradierte Kartoffelstärke 155° erhitzt	7·7	21·2	24·9	28·8	32·9	36·0
Retrogradiertes Amylodextrin nach NÄGELI	7·9	21·0	25·0	28·9	33·1	36·2
						6
b) *A*-Spektra:						
Native Weizenstärke	fehlt	21·7	25·7	29·3	34·4	
Retrogradierte Erythroamylose (sol III)	fehlt	22·2	25·7	—	34·5	
Retrogradiertes Amyglodextrin nach NÄGELI	fehlt	21·9	25·8	—	34·6	

Der 6*b*-Ring von löslicher Stärke nach ZULKOWSKI wurde etwas kleiner gefunden als die anderen 6*b*-Ringe. Der 3-Ring im *A*-Spektrum von Erythroamylose wurde etwas grösser als sonst gefunden. Sonst stimmen alle Interferenzen in ihrer Lage innerhalb der Fehlerquellen überein.

Die 2-Ringe wurden nicht angeführt, weil meistens breit und unscharf. Die Ursache dieser Unschärfe geht aus dem *A*-Spektrum des Amylodextrins (Fig. 6) hervor: der 2-Ring besteht deutlich aus zwei schmalen Ringen, welche die Diameter 13·8 und 15·9 mm aufweisen. Dass im *A*-Spektrum der 4-Ring breiter ist als im *B*-Spektrum, findet seine Ursache darin, dass es bei den schärfsten Aufnahmen des Amylodextrins deutlich aus zwei Ringen besteht (Diameter 24·5 und 26·0 mm). Das *A*-Spektrum des Amylodextrins ist das schärfste *A*-Spektrum, das wir bisher beobachtet haben; auch das *B*-Spektrum dieser Substanz weist sehr scharfe Interferenzen auf.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

IX. Das Röntgenspektrum der α-Diamylose stimmt weitgehend mit dem gewisser Stärkepräparate überein.

Von

J. R. Katz und J. C. Derksen.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 30.)

Es wird gezeigt, dass das *V*-Spektrum der Stärkepräparate auffällig übereinstimmt mit dem Diagramm zweier Formen von α-Diamylose (bzw. α-Tetraamylose), und besonders auffällig mit dem der Form II. Nach der Hypothese P. Karrers „Stärke ist polymerisierte α-Diamylose" wäre eben eine solche Übereinstimmung zu erwarten.

1. Übereinstimmung im Röntgenspektrum bei hochpolymeren Substanzen und deren Abbauprodukten.

Schon seit langer Zeit war es uns bei den Versuchen über Röntgenspektrographie der Stärke aufgefallen, dass das *V*-Spektrum der verkleisterten Stärke eine Analogie aufweist mit dem einer niedrig-molekularen Substanz: die α-Diamylose von H. Pringsheim ($(C_6H_{10}O_5)_2$[2]). Dieselbe wird von den Autoren übereinstimmend als das Anhydrid einer Dihexose, nach P. Karrer und C. Nägeli[3]) als ein Anhydrid der Maltose aufgefasst. Diese Tatsache wurde noch auffälliger, als es gelang, bei nativer Stärke und einigen Stärkederivaten *V*-Spektra zu erhalten, welche aus einer grösseren Anzahl sehr scharfer Kristallinterferenzen bestehen[4]). Denn es zeigt sich dann, dass diese neuen Spektra eine noch weitgehendere Analogie mit dem Spektrum der

[1]) Für frühere Abhandlungen dieser Reihe siehe die vorangehende Abhandlung, Anm. 1, S. 321. [2]) H. Pringsheim und A. Langhans, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2533. 1912 usw. Zusammenfassend: H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 3. Aufl., S. 255 bis 274. Julius Springer, Berlin 1931. [3]) P. Karrer und C. Nägeli, Helv. chim. Acta **4**, 169, 263, 678. 1921. [4]) Siehe VIII. Mitteilung dieser Reihe: Z. physikal. Ch. (A) **158**, 321. 1931. Scharfe *V*-Spektra von nativer Stärke, z. B. Weizenstärke, lassen sich unserer Erfahrung nach erhalten durch langsames Austrocknen in der Wärme einer mit wenig Wasser verkleisterten Stärke.

α-Diamylose aufweisen, als das sonst ziemlich unscharfe *V*-Spektrum der nativen Stärke. Die Frage erhebt sich: Könnte dieser Analogie trotz der sehr verschiedenen Grösse des Molekulargewichts tiefere Bedeutung zukommen? Obwohl wir diese Frage in der vorliegenden Arbeit nicht definitiv beantworten können, scheint es uns doch geboten, die von uns beobachteten Tatsachen zu beschreiben und die Gesichtspunkte zu diskutieren, welche sich auf Grund derselben eröffnen.

In den letzten Jahren wurde bei Cellulose die überraschende Tatsache festgestellt, dass das gleiche Röntgenspektrum vorkommt bei Cellulose und bei gewissen Abbauprodukten derselben, welche bei der kryoskopischen Bestimmung ihrer Acetate ein sehr niedriges Molekulargewicht aufzuweisen schienen (zwei oder sogar nur eine $C_6H_{10}O_5$-Gruppe im Molekül enthalten sollen).

Biosan — das nach den ursprünglichen Angaben von Bergmann und Knehe[1]), sowie von Hess und Friese[2]) nach kryoskopischen Bestimmungen an Acetat und Methylat das Anhydrid einer Dihexose sein soll — weist — wie zuerst von R. O. Herzog gezeigt wurde[3]) — die gleichen Interferenzkreise auf, wie die total mercerisierte Cellulose oder die sogenannte Cellulose A (eine alkalilöslich gemachte Substanz, welche noch typischen Cellulosecharakter aufweist). Die Interferenzkreise des Debye-Scherrer-Diagramms (Faseraufnahmen sind leider beim Biosan noch nicht erhalten worden) liegen bei beiden Substanzen annähernd an der gleichen Stelle mit annähernd der gleichen Intensität; nur sind auffälligerweise alle Interferenzkreise bei der Cellulose typisch breiter als beim Biosan[4]). Später wurde beim Celluloseabbauprodukt nach Pringsheim der gleiche Sachverhalt festgestellt[5]).

Bekanntlich wird letzteres Präparat so erhalten, dass technisches hochmolekulares Celluloseacetat längere Zeit in Benzol mit einer kleinen Menge trockener Benzolsulfosäure gekocht wird, bis der „Abbau" genügend stattgefunden hat; das so erhaltene Präparat wird reacetyliert zu einem Triacetat und gibt dann kryoskopische Zahlen, welche auf eine einzige $C_6H_{10}O_5$-Gruppe im Molekül hinweisen. Wird dieses Triacetat desacetyliert, so gibt es ein Röntgenspektrum, das mit dem des Biosans völlig übereinstimmt. Die Interferenzkreise liegen wiederum an der gleichen Stelle wie bei Cellulose A; nur sind sie, wie beim Biosan, schmäler als bei Cellulose A[6]).

---

[1]) M. Bergmann und E. Knehe, Lieb. Ann. **445**, 1. 1925. [2]) K. Hess und H. Friese, Lieb. Ann. **450**, 40. 1926. [3]) Max Bergmann, R. O. Herzog und W. Jancke, Naturw. **16**, 464. 1928. [4]) Kurt Hess und Carl Trogus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1982. 1928. [5]) Hans Pringsheim, Georg Otto und J. R. Katz, Z. Zellulosechem. **11**. 1930. [6]) H. Pringsheim, George Otto

Die Bedeutung dieser Befunde bei Cellulose wurde verständlich durch die Untersuchungen von H. STAUDINGER und J. HENGSTENBERG[1]) und von KURT H. MEYER und H. MARK[2]), aus welchen hervorgeht, dass bei hochpolymeren Substanzen das Röntgenspektrogramm einen viel kleineren Elementarkörper als das Molekül ergeben kann. Hoch- und niedrigpolymere Substanzen könnten dann das gleiche Röntgenspektrum haben[3]). Hingewiesen mag noch werden auf eine vielleicht wichtige Bemerkung von R. O. HERZOG — anlässlich der Vergleichung der Röntgenspektra von Glycylalaninanhydrid und von Seidenfibroin —, dass das Monomer wegen der fehlenden Polymerisationskräfte einen zwar sehr ähnlich gebauten, aber etwas grösseren Elementarkörper haben könnte[4]).

Welche niedrig-polymere Substanz wäre dann röntgenspektrographisch mit Stärkepräparaten zu vergleichen?

2. Die Hypothese P. Karrers: Die Stärke ist polymeres Maltoseanhydrid, d. h. polymere α-Diamylose.

Im Jahre 1921 hat P. KARRER eine höchst interessante Hypothese aufgestellt[5]); er schreibt: „Das oben aufgeführte Tatsachenmaterial führt uns zum Schluss: Die Stärke ist polymeres Maltoseanhydrid, d. h. polymere α-Diamylose."

Die α-Diamylose ist bekanntlich eins der kristallisierten Dex-

---

und J. R. KATZ, loc. cit. Es ist freilich zu bemerken, dass K. FREUDENBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3078. 1929) später Gründe anführte für die Annahme, dass Biosan eine bedeutend grössere Anzahl $C_6H_{10}O_5$-Gruppen in seinem Molekül hat als zwei.

[1]) H. STAUDINGER, H. JOHNER und R. SINGNER, G. MIE und J. HENGSTENBERG, Z. physikal. Ch. **126**, 425. 1927. J. HENGSTENBERG, Ann. Physik (4) **84**, 245. 1927. [2]) Zusammengefasst in ihrem Buche: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Siehe auch O. L. SPONSLER und W. H. DORE, Colloid Symposion Monograph **4**, 174. 1926. [3]) J. R. KATZ (Z. physikal. Ch. **125**, 321. 1927. Z. Kautschuk **2**, 215. 1927) hatte im Jahre 1926 ähnliches für amorphe Polymerisate gefunden. Isopren und Kautschuk, Styrol und Metastyrol geben annähernd das gleiche Röntgenspektrum. Freilich liegen hier amorphe Röntgenspektra vor statt Kristallspektra. Aber wir wissen jetzt, dass auch bei den amorphen Spektra die „Identitätsperioden" vielfach gewissen Dimensionen des Moleküls entsprechen. [4]) R. O. HERZOG, Z. physiol. Ch. **141**, 158. 1924. [5]) P. KARRER und C. NÄGELI, Helv. chim. Acta **4**, 169. 1921. P. KARRER, Polymere Kohlenhydrate, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926.

trine, welche nach den Untersuchungen von F. SCHARDINGER[1]) und von H. PRINGSHEIM[2]) durch Züchten des Bacillus macerans auf Stärke- und Glykogenlösungen gewonnen werden[3]). Sie hat nach der Meinung von P. KARRER und C. NÄGELI[4]) die Konstitution eines Maltoseanhydrids; weil durch Einwirkung von Acetylbromid auf α-Diamylose Acetobrommaltose entsteht, welches durch Schütteln mit Silbercarbonat in Äther in Heptaacetylmaltose übergeht (die als solche identifiziert werden kann). Andererseits geben auch Stärke (ZULKOWSKI-Stärke) und Glykogen bei der Einwirkung von Acetylbromid die genannte Acetobrommaltose[5]); und zwar in derselben Ausbeute bei Stärke wie bei Maltose. Endlich lässt sich Stärke unter gewissen Bedingungen durch Diastase vollständig zu Maltose abbauen, wobei weder Glucose noch Trisaccharide auftreten. Diese Theorie KARRERS würde einer weitgehenden Übereinstimmung der Röntgenspektra von α-Diamylose und von Stärke (im Zusammenhang mit den im ersten Abschnitt erwähnten Tatsachen bei anderen hochpolymeren Substanzen) eine besondere Bedeutung geben.

Nach neueren Untersuchungen geben α-Diamylose und α-Tetraamylose — unter den gleichen Umständen auskristallisiert und aufbewahrt — das gleiche Röntgenspektrum. Beide kommen aber — je nach den Umständen des Umkristallisierens und des Aufbewahrens — in mehreren Formen mit verschiedenem Röntgenspektrum vor. Wir werden daher in der vorliegenden Untersuchung zwei ähnliche, aber etwas verschiedene Röntgenspektra der α-Diamylose bzw. der α-Tetraamylose, welche wir Form I und II nennen, mit den *V*-Spektra der

---

[1]) F. SCHARDINGER, Wien. klin. Wochenschr. **1904**, Nr. 61. Ztrblt. Bakt., 2. Abt., **14**, 772. 1905. **19**, 161. 1907. **22**, 98. 1909. **29**, 188. 1911. [2]) H. PRINGSHEIM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2925. 1913. **47**, 2565. 1914. [3]) Über die kristallisierten Dextrine siehe die zusammenfassende Darstellung H. PRINGSHEIMS in seinem Buche: Die Polysaccharide, 3. Aufl., S. 255 bis 274. Julius Springer, Berlin 1931, und P. KARRERS in seinem Buche: Polymere Kohlenhydrate, S. 70 bis 90. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925. α-Diamylose wird bekanntlich aus α-Tetraamylose gewonnen (SCHARDINGER nannte letztes Dextrin α), welches das Hauptprodukt bei der Darstellung der kristallisierten Dextrine ist; die Darstellungsmethode besteht aus Acetylieren und Desacetylieren der α-Tetraamylose. [4]) P. KARRER und C. NÄGELI, loc. cit. In seinem obengenannten, im Jahre 1926 erschienenen Buche ist KARRER weniger entschieden in bezug auf die Frage, ob dieses Maltoseanhydrid die α-Diamylose sei, als in seiner hier zitierten Abhandlung aus dem Jahre 1921. [5]) P. KARRER und C. NÄGELI, Helv. chim. Acta **4**, 263, 678. 1921.

Stärkepräparate vergleichen. Eine dritte Form (III) hat ein sehr verschiedenes Röntgenspektrum[1]).

3. Das Röntgenspektrum der α-Diamylose und das „scharfe V-Spektrum" gewisser Stärkepräparate.

α-Diamylose wurde in den Jahren 1924 und 1925 vom erstgenannten von uns beiden wiederholt röntgenspektrographisch untersucht, als schon die Frage aktuell war, ob gewisse kristallisierte Dextrine ein gleiches oder ein verschiedenes Röntgenspektrum geben. Reine Präparate der sämtlichen kristallisierten Dextrine — einmal eine Reihe von Präparaten von H. PRINGSHEIM, andererseits eine Reihe von P. KARRER — waren damals röntgenspektrographisch studiert worden und daher in unserem Laboratorium wohlbekannt.

Die beiden genannten Diamylosespektra sind in Fig. 1 und 2 abgebildet und in der Tabelle vermessen worden. Wir haben uns hier mit Vermessungen eines DEBYE-SCHERRER-Diagramms begnügt, da wir in dieser Abhandlung das Röntgenspektrum der α-Diamylose nur in seiner Analogie mit dem Diagramm von Stärkesubstanzen studieren, und es bei Stärkepräparaten noch nicht gelingt, Faserdiagramme oder Drehaufnahmen herzustellen. Freilich bietet die Vergleichung zweier DEBYE-SCHERRER-Diagramme nicht die gleiche Garantie wie die Vergleichung zweier Faserdiagramme; aber sie bildet in unserem Falle die Grenze des zur Zeit erreichbaren. Fig. 3 und 4 geben die scharfen V-Spektra von Amylodextrin und von bei 155° erhitzter Stärke. Die Tabelle gibt deren Vermessung. Es zeigt sich nun eine überraschende Übereinstimmung, indem jede intensivere Interferenz des einen Spektrums im anderen Spektrum annähernd an der gleichen Stelle gefunden wird[2]); aber kleine Unterschiede in der relativen Intensität der Kreise bestehen. Da ähnliche kleine Intensitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Stärkepräparaten mit scharfem V-Spektrum vorkommen und andererseits zwei ähnliche

[1]) Auf die Frage der verschiedenen Formen der α-Diamylose und der α-Tetraamylose kommt bald eine andere Publikation des einen von uns, in Zusammenarbeit mit H. PRINGSHEIM und A. WEIDINGER, zurück. Dort wird auch diskutiert werden, inwieweit diese Formen als Gemische verschiedener Modifikationen zu betrachten sind. [2]) Es scheint das Gitter der α-Diamylose ein wenig grösser zu sein, aber eng an den Fehlergrenzen. Einige schwache Interferenzen (z. B. die zwischen 2′ und 5′) konnten leider nicht sicher verglichen werden, da sie in den etwas unschärferen Stärkepräparaten nicht gut zu vermessen waren.

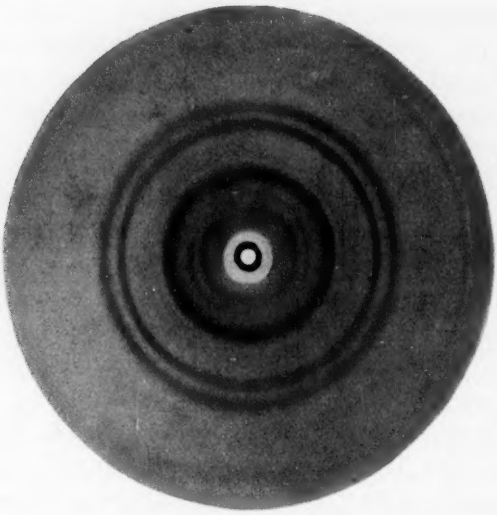


Fig. 1. Röntgenspektrum von α-Diamylose I.
(Abstand zwischen Präparat und Platte 49 mm.)

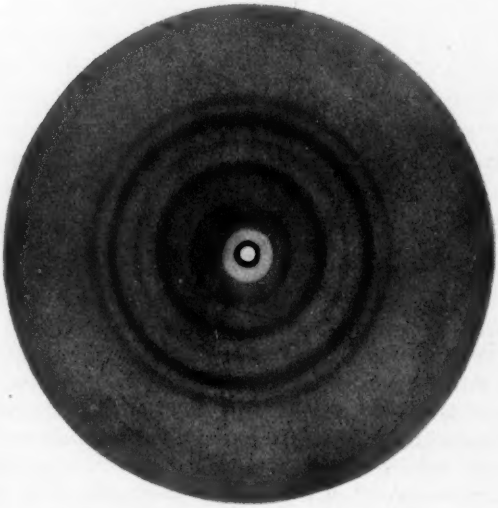


Fig. 2. Röntgenspektrum von α-Diamylose II oder α-Tetraamylose II.
(Abstand zwischen Präparat und Platte 49 mm.)

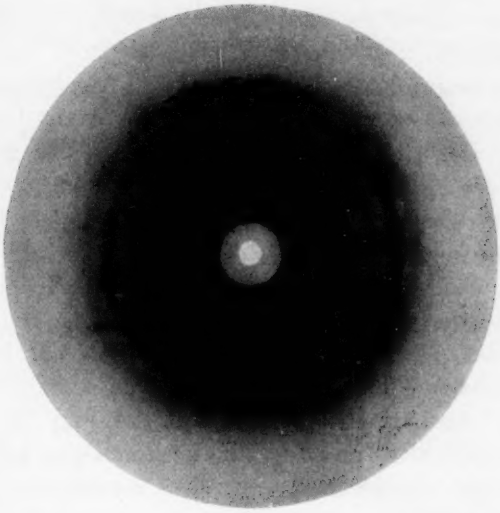


Fig. 3. *V*-Spektrum von bei 155° in Lösung erhitzter Kartoffelstärke.
(Abstand zwischen Präparat und Platte 55 mm, also etwas grösser als bei den anderen Figuren.)

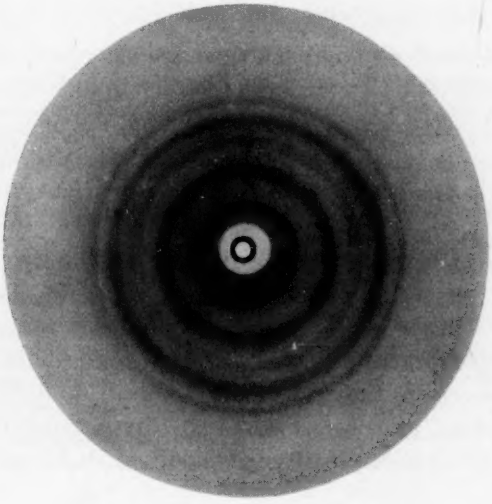


Fig. 4. *V*-Spektrum von Amylodextrin (nach C. v. Nägeli).
Abstand zwischen Präparat und Platte 51 mm.)

Formen des α-Diamylosespektrums nach unserer Erfahrung bestehen können, fällt es schwer zu wissen, welchen Wert wir hier denselben zuerkennen müssen.

Die Stärkediagramme waren auch in den bestgelungenen unserer zahlreichen Aufnahmen wesentlich unschärfer, als die Diagramme der kristallisierten Dextrine. α-Diamylose II zeigt die weitestgehende Analogie mit den scharfen *V*-Spektra der Stärkepräparate; α-Diamylose I ist etwas weniger, aber doch noch auffällig analog.

Hauptsache scheint uns, dass eine so weitgehende Übereinstimmung besteht, wie wir hier nachgewiesen haben. Es bildet, scheint uns, diese Tatsache jedenfalls eine neue Stütze für die KARRERsche Auffassung, dass α-Diamylose den Grundkörper der Stärke bildet. Ob in einem solchen Falle komplette oder bloss annähernde Übereinstimmung der Röntgenspektra von Monomer und Polymer zu erwarten ist, ist noch nicht an einwandfreien Parallelen geklärt worden; man wäre geneigt anzunehmen, dass bloss annähernde Übereinstimmung bestehen wird[1]).

Jedenfalls ergibt sich durch die nähere Vergleichung der beiden Spektra eine neue und interessante Forschungsrichtung im Stärkeproblem. Besonders interessant erscheinen uns in diesem Zusammenhang Drehaufnahmen von α-Diamylose II; sie könnten in erster Annäherung das Kristallgebäude der verkleisterten Stärke geben.

Auffällig ist, dass es die verkleisterte und nicht die native Stärke ist, welche mit der niedrigpolymeren Substanz im Röntgenspektrum übereinstimmt. Das gleiche finden wir bei der Cellulose. Cellulose A ist vollständig mercerisierte Cellulose; es ist also die mercerisierte Cellulose, welche mit den niedrigpolymeren Substanzen im Röntgenspektrum übereinstimmt. Es besteht da vielleicht wiederum eine Parallele zwischen Verkleisterung der Stärke und Mercerisierung der Cellulose.

Wenn die Übereinstimmung der obengenannten Spektra eine wirkliche ist, so ist zu erwarten, dass auch die Derivate beider Substanzen — unter den gleichen Umständen untersucht — das gleiche Röntgenspektrum geben; hierbei ist freilich zu rechnen mit der schwierigen Komplikation, dass auch diese Derivate in mehreren Formen mit verschiedenem Röntgenspektrum auftreten können. Die Erscheinungen werden in dieser Richtung weiter untersucht.

---

[1]) Auch bei den vorher genannten Fällen (Cellulose und Polymerisate) ist bis jetzt bloss eine weitgehende Übereinstimmung sichergestellt worden.

Tabelle. Vergleichung der *V*-Spektra verschiedener Stärkepräparate mit denen von Diamylose I und II.

Diameter der Interferenzen in Millimeter bei 40 mm Abstand zwischen Präparat und Platte.

Substanz	Interferenz			
	1′	2′	5′	6′
a) unscharfe *V*-Spektra				
Kartoffelstärke	10·7	17·8	28·6	—
lösliche Stärke nach LINTNER	10·7	17·8	28·6	—
lösliche Stärke nach ZULKOWSKI	10·7	17·8	28·8	—
Amylopektin aus Weizenstärke[1]	—[2]	17·8	29·1	—
b) scharfe *V*-Spektra				
Weizenstärke[3]	—	18·3	29·0	33·4
Kartoffelstärke bei 155° erhitzt	10·7	18·4	29·1	33·4
Amylodextrin nach NÄGELI	10·6	18·6	29·2	33·2
c) Diamylose				
α-Diamylose I	10·4	18·1	28·7	32·7
α-Diamylose II und *α*-Tetraamylose II	10·6	18·1	28·7	33·2

Die Klischees in den ersten neun Abhandlungen dieser Reihe wurden angefertigt von der Klischeeanstalt N. V. Polygraph, Haarlem, welche sich eine sehr grosse Mühe gegeben hat, sie dem Original so ähnlich wie möglich zu machen. Nur dadurch konnten so gute Abbildungen erhalten werden. Wir möchten nicht unterlassen, der Ätzanstalt sowie dem Verlag, der diese Regelung möglich gemacht hat, unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

Anmerkung bei der letzten Korrektur. Während es bei den ausführlichen systematischen Versuchen nicht gelingen wollte, das Amylodextrin so zu fällen, dass ein mit der *α*-Diamylose I übereinstimmendes Spektrum auftrat, wurde in allerletzter Zeit zufälligerweise, in einer ganz anderen Versuchsreihe, ein solches erhalten; nur war der 2′-Ring weniger intensiv. Damit ist die Frage nach der Polymorphie von *α*-Stärke aktuell geworden und deswegen systematisch in Angriff genommen worden.

[1]) Das schärfste unter den unscharfen *V*-Spektra. [2]) Nicht genau zu vermessen, weil sehr breite Interferenz. [3]) Durch Verkleistern mit wenig Wasser und vorsichtiges Austrocknen in der Wärme erhalten.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

X. Über die Wärmeverkleisterung als Grenzprozess und die Bedeutung dieser Tatsache für die Beurteilung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verkleisterungstemperatur.

Von

J. R. Katz.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Eingegangen am 17. 11. 30.)

Sowohl die Wärmeverkleisterung mit Übermass Wasser bei verschiedenen Temperaturen, wie die Wärmeverkleisterung mit wenig Wasser bei 100° sind Grenzprozesse; d. h. es wird dabei nach einiger Zeit ein Endzustand erreicht. Es ist daher prinzipiell richtiger, die Verkleisterung als Endzustand bei konstanter Temperatur als sie bei langsam steigender Temperatur zu untersuchen.

1. Die Wärmeverkleisterung mit Übermass Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Verkleistert man Weizenstärke mit einem grossen Übermass Wasser, z. B. mit der 20fachen Menge bei einer Reihe verschiedener Temperaturen, indem man die Stärkesuspension auf die verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt, so kann man diesen einfachen Versuch nach zwei verschiedenen Methoden ausführen. Wir haben gefunden, dass beide Methoden stärker abweichende Zahlen geben als man auf Grund der bisherigen Literatur vermuten würde. Entweder kann man — so ist der Versuch von den meisten Autoren gemacht worden[2]) — die Stärkesuspension langsam erhitzen (unter gutem Rühren) und bei verschiedenen Temperaturen kleine Proben entnehmen, in denen die Eigenschaften der Stärke festgestellt werden; das Ergebnis ist dann

---

[1]) Für frühere Abhandlungen dieser Reihe siehe I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 37. 1930. II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 60. 1930. III. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 67. 1930. IV. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 81. 1930. V. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 90. 1930. VI. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 100. 1930. VII. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **155**, 199. 1931. VIII. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **158**, 321. 1932. IX. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **158**, 337. 1932. [2]) Siehe z. B. M. Samec, Kolloid. Beih. **3**, 123 bis 132. 1912. C. K. Francis und O. C. Smith, Ind. eng. Chem. **8**, 509. 1916.

ziemlich stark abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens. Oder man kann die Stärkesuspension unter Rühren in einem Thermostaten von genau regulierter konstanter Temperatur auf Temperatur kommen lassen und nach verschiedenen Zeiten die Stärke untersuchen; der gleiche Versuch wird dann — jedesmal mit einer frischen Stärkesuspension — bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. Letzterer Weg wurde von J. R. Katz bei seinen Versuchen über Verkleistern und Retrogradieren der Stärke in den Jahren 1913 bis 1917 gegangen[1]) und führte schon damals zu einem merkwürdigen Ergebnis, das wir in der vorliegenden Abhandlung ausführlich entwickeln werden.

Man findet dann, dass die Verkleisterung ein Grenzprozess ist; bei derselben wird schon ziemlich bald ein Wert für die gemessene Eigenschaft erreicht, der bei länger dauerndem Erhitzen sich nicht weiter ändert. Untersucht man nach 2 oder nach 6 Stunden Erhitzen, so findet man bei Temperaturen zwischen 50° und 70° bzw. 80° bei Weizenstärke (ähnlich bei anderen Stärkearten) nahezu die gleichen Zahlen. Dadurch wird ein Prinzip in die Behandlung der Verkleisterungsprobleme eingeführt, dessen Bedeutung bis jetzt noch ungenügend gewürdigt worden ist. Es scheint uns von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis und das Studium der komplizierten Erscheinung der Verkleisterung zu sein.

5 g lufttrockener Stärke (entsprechend 4·25 g trockener Stärke) wurden mit 100 cm^3 destilliertem Wasser von Zimmertemperatur in eine Stöpselflasche eingefüllt und dann langsam gedreht in einem Thermostaten mit Toluolregulator und gutem Rührwerk, dessen Temperatur schon vorher auf die gewünschte Temperatur gebracht worden war (auf $^1/_{20}°$ bis $^1/_{10}°$ konstant). Das Drehen der Stöpselflasche ist notwendig, um ein Aussenken der Stärke aus der Suspension oder die Bildung von Klumpen zu verhindern.

Da immer in gleich grossen Stöpselflaschen erhitzt wurde, war die Geschwindigkeit des Aufwärmens — falls dieselbe Einfluss haben sollte auf das Endresultat[2]) — eine wohldefinierte. Etwas Toluol wurde

---

[1]) J. R. Katz, Akad. Amsterdam Versl. **23**, 1150. 1915. Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes usw., Haag 1917, II. Teil, S. 110, 130. Siehe auch Max Nyman (Z. Nahr.-Genussm. **24**, 673. 1912), der gleichfalls bei konstanter Temperatur erhitzt hat, der aber den Grenzzustand nicht gesehen hat, weil seine Versuche zu kurz (bis 45 Minuten) gedauert haben und seine Versuchstechnik dazu nicht geeignet war. [2]) Der Einfluss der Geschwindigkeit des Aufwärmens war bei den Kontrollversuchen nur gering.

bei einigen Kontrollversuchen zugefügt, um Bakterienentwicklung vorzubeugen. Diese Vorsorge zeigte sich aber als überflüssig.

Der Grad der Verkleisterung wurde damals (1913 bis 1917) nach den zwei damals von uns regelmässig gebrauchten Kriterien festgestellt:

1. Dekantatvolumen. Stärke und Wasser wurden in einem Masszylinder von 250 cm^3 gespült und — unter Zufügen von einigen Tropfen Toluol — bis zu diesem Volumen mit destilliertem Wasser angefüllt; dann wurde nach 24 Stunden das Dekantatvolumen abgelesen[1]).

2. Menge löslicher Stärke. Nach diesem Dekantieren wurden etwas mehr als 100 cm^3 der oben stehenden Flüssigkeit dem Zylinder entnommen; diese Flüssigkeit wurde so oft auf ein doppeltes Filter zurückgegeben, bis sie klar durchlief. Dann wurde in 100 cm^3 des Filtrats die Menge alkoholunlösliche Substanz gewichtanalytisch bestimmt[1]).

Jeder Versuch wurde dreifach gemacht. Der Mittelwert wird angegeben. Die Menge lösliche Stärke liess sich nur bis 70° bestimmen; oberhalb dieser Temperatur wurden die Zahlen zu unregelmässig.

Die Tabellen 1 und 2 zeigen die erhaltenen Zahlen.

Tabelle 1. Dekantatvolumen[2]).

Temperatur	Nach 1 Stunde			Mittelwert	Nach 6 Stunden			Mittelwert
15	8	8	9	**8½**	8	9	8	**8½**
50	8½	7	10	**8½**	7	9¾	9	**8½**
52½	8	8½	9	**8½**	7¼	9½	9	**8½**
55	10¼	12	11½	**11½**	10¼	11	13	**11½**
57½	12¼	12½	16	**13½**	13¾	15	15	**14½**
60	20½	21½	22½	**21½**	25½	24½	24½	**24¾**
62½	28	29	28	**28½**	34	36	34	**34¾**
65	37	36	34	**35¾**	42	42	42	**42**
67½	44	45	46	**45**	46	47	47	**46¾**
70	51	53	52	**52**	53	54	53	**53½**
75	61½	64½	61	**62½**	67	67½	67	**67¼**
80	68	71	69½	**69¼**	69½	75	71	**72**

[1]) Für die genauere Versuchstechnik siehe II. Mitteilung dieser Reihe. Z. physikal. Ch. **150**, 60. 1930, besonders im Anhang S. 65—66. [2]) J. R. Katz, Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes usw., Haag 1917, II. Teil, S. 131.

Tabelle 2. Menge lösliche Stärke[1]).

Temperatur	Nach 1 Stunde	Nach 6 Stunden
50	1·23%	0·85%
50½	1·17%	1·10%
55	1·23%	1·22%
57½	1·86%	2·22%
60	2·39%	2·79%
62½	3·89%	3·63%
65	3·70%	4·82%
67½	6·13%	6·42%
70	6·29%	6·78%

Zwischen 1 Stunde und 6 Stunden besteht noch ein kleiner Unterschied, der erfahrungsgemäss nach 2 Stunden grösstenteils verschwunden ist. Bei weiteren Versuchen wurde daher angenommen, dass nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden der Endzustand erreicht worden ist. Bei anderen Stärkearten als Weizenstärke wurde gleichfalls ein Endzustand erreicht; nur ist der Verlauf des Endzustandes mit der Temperatur dort anders.

Als Folgerung aus den oben erwähnten Versuchen lässt sich, wie angegeben, schliessen: Bei der Wärmeverkleisterung der nativen Stärke mit Übermass Wasser wird ein Endzustand erreicht; diese Verkleisterung ist daher ein Grenzprozess. Auch die Verkleisterung der Stärke mit Natronlauge verschiedener Konzentration (bei Zimmertemperatur) ist, wie wir gesehen haben, ein solcher Grenzprozess[2]). Wahrscheinlich ist die Verkleisterung der Stärke in jeglicher Form ein Grenzprozess.

Nur ist zu bemerken, dass die verkleisternden Faktoren bei längerer und intensiverer Einwirkung einen Abbau (Hydrolyse) der Stärke bewirken. Es können sich dann Dextrine bilden — mit löslicher Stärke als Zwischenstufe. Eine zu lange Dauer der Versuche kann daher in sekundäre Komplikationen hereinführen und ist zu vermeiden.

Durch diesen Befund sind wir in der Lage, die Verkleisterung der Stärke rationeller zu untersuchen, als bis jetzt meistens geschehen ist, nämlich als Endzustand, als Grenzprozess, wobei die Zeit als un-

[1]) J. R. Katz, Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes usw., Haag 1917, II. Teil, S. 132. [2]) Siehe IV. Mitteilung dieser Reihe: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 84. 1930. Zu erwähnen ist, dass zeitlich die Reihenfolge der Inhalte der IV. und X. Mitteilung die umgekehrte war.

abhängige Variable ausfällt[1]). Nun ist es eine allgemeine Erfahrung in der physikalischen Chemie, dass eine Erscheinung einfachere Gesetze aufweist, wenn als Endzustand mit Ausschluss der Zeit untersucht wird. Und es scheint mir daher, dass diese Methode, wenn nicht zu umständlich, bei dem Studium jeder Verkleisterungserscheinung den Vorzug verdient.

Das Ergebnis, dass die Verkleisterung ein Grenzprozess ist, hat aber nicht nur praktische Bedeutung, nämlich in bezug auf die Wahl der Methode zum Studium einer Verkleisterung. Daneben hat sie erhebliche theoretische Bedeutung. Haben wir ja aus den früheren Untersuchungen[2]) gesehen, dass bei der Verkleisterung β-Stärke in α-Stärke übergeht, dass andererseits α- und β_B-Stärke beim Retrogradieren in einem temperaturabhängigen physiko-chemischen Gleichgewicht miteinander stehen (heterogenes Gleichgewicht). Letzteres ist charakterisiert durch die Anwesenheit eines Temperaturintervalls[3]) (beim Altbackenwerden des Brotes zwischen 50° und 25° gelegen), welches zeigt, dass noch eine Komplikation im Gleichgewicht zwischen α- und β_B-Stärke vorliegt. Es liegt jetzt nahe, die Verkleisterung selbst als einen Gleichgewichtsprozess zwischen β- und α-Stärke aufzufassen, der aus ähnlichen Gründen wie beim Retrogradieren ein Temperaturgebiet statt einer scharf definierten Übergangstemperatur aufweist. Diese Auffassung ist schon in den Jahren 1915 bis 1917 von mir auf Grund ausführlicher Versuche als Möglichkeit erwähnt worden. Daneben kam die Ungleichheit der einzelnen Stärkekörner als Erklärung in Betracht. Eine Entscheidung in dieser wichtigen Kontroverse wurde damals nicht getroffen.

Wir verden sie jetzt in der folgenden Abhandlung dieser Reihe zu treffen versuchen.

2. Die Wärmeverkleisterung mit wenig Wasser bei 100° C.

Wir wollen in diesem Zusammenhang die schon in der II. Mitteilung dieser Reihe kurz erwähnte Tatsache[4]) ausführlich mit Versuchsergebnissen belegen, nach denen auch die Verkleisterung mit kleinen

---

[1]) Wenigstens mit guter Annäherung ausfällt. [2]) Siehe II. Mitteilung dieser Reihe: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 60. 1930. Siehe auch III. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 61. 1930. IV. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 81. 1930. [3]) Statt einer scharfen Übergangstemperatur, wie man bei einem heterogenen Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen (ohne Komplikationen) erwarten würde. [4]) II. Mitteilung dieser Reihe: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 60. 1930, besonders S. 64.

Mengen Wasser ein Grenzprozess ist. Vermischt man lufttrockene Weizenstärke möglichst homogen mit 40 bis 50% Wasser — mehr lässt sich nicht homogen in derselben verteilen, weil es gleich unter dem Einfluss der Schwerkraft aussinkt —, so tritt eine Verkleisterung auf, welche gleichfalls ein Grenzprozess ist. Es wurden dabei gleichfalls das Dekantatvolumen und die Menge lösliche Amylose als Mass der Verkleisterung gemessen.

Eine ziemlich grosse experimentelle Schwierigkeit bei diesen Versuchen besteht darin, dass der verkleisternde Teil der Stärke dem noch nicht verkleisterten Anteil Wasser entzieht, so dass es schwer fällt, ein gleichmässig verkleistertes Produkt zu erhalten. Am besten erreicht man dieses Ziel, wenn man die Stärke gut angestampft in dünnwandigen Glasröhrchen von kleinem Durchmesser verkleistert: die inneren und die äusseren Stärketeilchen erreichen dann ungefähr zu gleicher Zeit die Verkleisterungstemperatur.

Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt. 100 Teile lufttrockene Weizenstärke (15 Teile Wasser pro 100 Teile lufttrockene Substanz) wurden im Porzellanmörser (ohne Zerreiben der Körner) mit 40, 45 bzw. 50 Gewichtsteilen Wasser durch Kneten innigst gemischt. Das Gemisch wurde dann in geschlossener Flasche (im Eisschrank) bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen; dadurch konnte das zugefügte Wasser möglichst als Quellungswasser gebunden werden (die letzten Phasen der Quellung erfordern bekanntlich viel Zeit). Am nächsten Tage wurde das Gemisch nochmals gut durchgeknetet und eine Menge entsprechend 5 g lufttrockener Stärke (4·25 g trockener Stärke) wurde in ein schmales, dünnwandiges Reagensröhrchen gebracht und möglichst kompakt angestampft; dann wurde das Röhrchen zugeschmolzen, und zwar so, dass ein möglichst kleines Luftvolumen in demselben übrigblieb (klein, um Kondenswasser beim Abkühlen zu vermeiden).

Eine Reihe solcher zugeschmolzener Glasröhrchen wurden nun mit Blei beschwert und in Wasser von 50° untergetaucht, dann in einer geschlossenen Pfanne höher erhitzt. Die Temperatur des Wassers in derselben stieg jedesmal in 15 Minuten von 50° auf 100°. Dann wurde das Wasser kochend gehalten und ein Teil der Röhrchen nach verschieden langer Zeit (15, 45 und 90 Minuten) aus demselben entfernt und in kurzer Zeit so abgekühlt, dass sich möglichst wenig Kondenswasser bildete. Dieses freie Wasser würde nämlich bei Berührung mit der Stärke einen Teil derselben in den zweiten Grad der Verkleisterung gebracht haben. Ist der Versuch gelungen, so hat keine solche Verkleisterung zweiten Grades in merklichem Umfang stattgefunden und die Stärke ist gleichmässig verkleistert; im Inneren der verkleisterten Masse befindet sich kein Kern, der weniger gut verkleistert ist. Röhrchen, in denen die Stärke nach dem Abkühlen ungenügend verkleistert gefunden wurde, wurden verworfen. Mit einiger Übung gelang es anscheinend gleichmässig verkleisterte Proben zu erhalten.

Der Inhalt eines solchen Röhrchens wurde dann in Wasser aufgeweicht und unter Wasserzufügung mit sanftem Druck durch ein Seidensieb (80 Löcher pro Zentimeter) gerieben und in einem Masszylinder von 250 cm^3 dekantiert; das Dekantatvolumen wurde nach 24 Stunden mit den früher beschriebenen Kautelen abgelesen. Es bildet ein Mass für die Quellungsfähigkeit der Stärke.

Von der über dem Dekantat stehenden Flüssigkeit wurden etwa 125 cm³ so oft auf ein doppeltes Filter zurückgegossen, bis das Filtrat klar durchlief. Dann wurde in 100 cm³ des klaren Filtrats die lösliche Stärke gewichtsanalytisch bestimmt (ähnlich wie in Abschn. 1 dieser Abhandlung beschrieben).

Bei der Verkleisterung (der gleichen Weizenstärke, wie in Abschn. 1 untersucht) wurden jetzt die folgenden Zahlen erhalten, welche deutlich zeigen, dass auch die Verkleisterung mit wenig Wasser bei 100° ein Grenzprozess ist. Wir bemerken, dass das Dekantatvolumen der nicht verkleisterten Stärke $8^1/_2$ cm³ betrug.

Tabelle 3. Dekantatvolumen.

Dauer des Erhitzens bei 100°	100 Teilen lufttrockener Stärke zugefügte Teile Wasser		
	40	45	50
15 Minuten	$23^1/_2$, $23^1/_2$ → **$23^1/_2$**	26, 26 → **26**	$31^1/_2$, 31 → **$31^1/_2$**
45 „	$20^1/_2$, 24 → **$22^1/_2$**	$27^1/_2$, $28^1/_2$ → **28**	38, $38^1/_2$ → **$38^1/_2$**
90 „	25, $23^1/_2$ → **$24^1/_2$**	$30^1/_2$, $29^1/_2$ → **30**	$39^1/_2$, 40 → **40**

Tabelle 4. Menge lösliche Stärke (unverkleistert 0·67 %).

Dauer des Erhitzens bei 100°	100 Teilen lufttrockener Stärke zugefügte Teile Wasser		
	40	45	50
15 Minuten	1·94, 1·89 → **1·92 %**	1·99, 2·61 → **2·00 %**	2·00, 2·02 → **2·01 %**
45 „	2·51, 2·63 → **2·57 %**	2·64, 2·96 → **2·89 %**	3·15, 3·20 → **3·18 %**
90 „	2·96, 3·00 → **2·98 %**	3·05, 3·09 → **3·07 %**	3·16, 3·22 → **3·19 %**

Nützlich mag es noch sein anzugeben, was geschieht, wenn man Stärke mit weniger Wasser auf 100° erhitzt (gleiche Versuchstechnik). Es zeigt sich dann, dass eine ziemlich grosse Wassermenge notwendig ist, soll bei 100° irgendeine Verkleisterung auftreten. Es muss 20 bis 25 % Wasser der lufttrockenen Stärke zugesetzt sein, soll die Verkleisterung sich bemerkbar machen; da die lufttrockene Stärke 15 % Wasser enthält, entspricht diese Grenze einem Wassergehalt von etwa 45 Teilen Wasser pro 100 Teile trockener Weizenstärke (41 bis 47 %). Es ist das ein erheblicher

Wassergehalt und es bleibt vorläufig unverständlich, warum eine solche untere Schwelle bei der Verkleisterung besteht. Die Grösse dieses unteren Schwellenwertes ist bei den einzelnen Stärkearten verschieden. In einer folgenden Abhandlung dieser Reihe wird dieser interessante Punkt ausführlich untersucht werden.

Die Tabelle 5 gibt den Wert von Dekantatvolumen und Menge lösliche Stärke bei 60 Minuten Erhitzen auf 100° an.

Tabelle 5.

Einfluss des Wassergehalts auf die Verkleisterung bei 100°.

Zugefügte Menge Wasser in Prozenten	Dekantatvolumen		Menge löslicher Stärke	
0	8 8	8	0·68 0·66	0·67%
20	8 8	8	0·87 0·88	0·88%
25	9½ 9½	9½	1·60 1·50	1·55%
30	12 11½	12	2·00 2·10	2·05%
35	16½ 14	15	2·50 2·50	2·50%
40	21½ 21½	21½	2·70 2·80	2·75%
45	26½ 24½	25½	3·00 3·30	3·15%
50	37 38	37½	3·90 3·80	3·85%

3. Vergleichung der Zahlenwerte bei der Verkleisterung als Grenzprozess und bei der Verkleisterung bei langsam steigender Temperatur.

Erhitzt man die gleiche Stärke mit der 20fachen Menge Wasser bei langsam steigender Temperatur, so findet man regelmässig kleinere Werte (schwächere Verkleisterung), als wenn man die Verkleisterung als Grenzprozess untersucht. Um die gleiche Intensität der Verkleisterung zu erreichen, muss man bei langsam steigender Temperatur um etwas höher erhitzen, als bei Anwendung einer konstanten Temperatur.

Der Grund dieses Unterschieds bedarf näherer Untersuchung; er kann verschiedener Natur sein. Ein wichtiger Grund ist sicher in der

Tatsache gelegen, dass die totale Verkleisterung eines Stärkekorns (bei gegebener Temperatur) Zeit braucht[1]), ein Prozess ist, der wenigstens einige Minuten, oft bis zu einer halben Stunde, erfordert. Bei der Methode der langsam steigenden Temperatur wird daher die Stärke oberhalb der niedrigsten Temperatur erhitzt, bei der sie verkleistern könnte. Es hängt von den Geschwindigkeiten ab, wie gross dieser Unterschied ausfällt, und dieselben werden von Fall zu Fall verschieden sein.

Als Kriterium der eingetretenen Verkleisterung gebrauchen die verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung der Verkleisterungstemperatur vorgeschlagen worden sind, verschiedene Änderungen des Stärkekorns. Die Wahl dieser Änderung ist bis zu einem gewissen Grad arbiträr — bei der Verkleisterung tritt ja eine Reihe von Änderungen auf, deren Zusammenhang noch ungenügend bekannt ist, welche aber sicher nicht alle von gleich fundamenteller Bedeutung sind. Bei jeder Wahl der Eigenschaft, die bei der Verkleisterung sich ändert, bleibt aber zu unterscheiden zwischen einer Methode, welche bei konstanter Temperatur, und einer, welche bei langsam steigender Temperatur verkleistert. Es ist dann jedesmal die, welche bei konstanter Temperatur arbeitet, zu bevorzugen[2]).

---

[1]) Wie z. B. aus den mikroskopischen Beobachtungen von Max Nyman (Z. Nahr.-Genussm. **24**, 673. 1912) klar hervorgeht. [2]) Die interessante Frage, wie die Methode am rationellsten ausgeführt wird bei der Verkleisterung in konzentrierten wässerigen Lösungen, bedarf noch der näheren Ausarbeitung.

Die Kinetik der Zersetzung von Trichloressigsäure in wässerigen Lösungen.

Von

A. N. Kappanna.

(Eingegangen am 4. 11. 31.)

Die Zersetzung von Trichloressigsäure in wässerigen Lösungen verläuft bei 70°, 80° und 90° C im Konzentrationsbereich von 0·001 bis 5·0 mol. unimolekular und unabhängig von Salzsäurezusätzen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit fällt langsam mit steigender Konzentration. Dies kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Wassermoleküle bei der Aktivierung der Säuremoleküle eine intermediäre Rolle spielen; die Reaktionsordnung wird bezüglich des Wassers gleich sechs gefunden. Für den 10°-Temperaturkoeffizienten ergeben sich die Werte 4·695 bzw. 4·310.

Einleitung.

Es ist bekannt, dass Trichloressigsäure in gewissen Lösungsmitteln bei Erhitzung in Chloroform und Kohlendioxyd zersetzt wird. SILBERSTEIN[1]) fand, dass Lösungen dieser Säure in Dimethylanilin—Chinolin und Pyridin sich bei der Erwärmung zersetzen. GOLDSCHMIDT und BRAUER[2]) haben die Kinetik der Zersetzung der Säure in Anilinlösungen untersucht. Von DHAR und BANERJEE[3]) wurde gefunden, dass die Zersetzung in Wasser zwischen 70° und 90° unimolekular verläuft, und dass der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante einen sehr hohen Wert besitzt: $\frac{k_{90}}{k_{88}} = 4{\cdot}28$, also tatsächlich einen der höchsten, die für homogene Reaktionen in Lösung bisher gefunden wurden. TIMOFEEW[4]) hat gezeigt, dass Lösungen von Trichloressigsäure in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Kohlendisulfid, Äther, Dimethylketon, Nitrobenzol und Äthylbenzoat, die einige Monate lang auf Temperaturen zwischen 25° und 50° gehalten wurden, keinerlei Zersetzung erlitten.

Angesichts dieser Beobachtungen könnte man zu der Folgerung geneigt sein, dass nur solche Lösungen, die ausgesprochen basische Eigenschaften besitzen, die Zersetzung der Moleküle veranlassen

[1]) SILBERSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2664. 1884. [2]) GOLDSCHMIDT und BRAUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 109. 1906. [3]) DHAR und BANERJEE, Z. anorg. Ch. **134**, 172 bis 190. 1924. [4]) TIMOFEEW, J. Chem. Ukraine **1**, 102 bis 106. 1925. Chem. Ztrblt. **1925**, II, 1651, 1652.

können. Jedoch haben PEARCE und NELSON[1]) in einer neueren Untersuchung gezeigt, dass Trichloressigsäure in Methyl- und Äthylalkohol nicht merklich zersetzt wird. Ferner fand O. D. GROOTE[2]) bei der Untersuchung von Tribromessigsäure in Wasser, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Konzentration der Säure und der Wasserstoffionen in den Reaktionsgemischen unabhängig ist. GOLDSCHMIDT und BRAUER fanden auch (loc. cit.), dass die Zugabe von Pikrinsäure zu Lösungen von Trichloressigsäure in Anilin keine Wirkung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit hat.

Es ist daher schwer, aus den gegenwärtig bekannten Daten auf irgendeine allgemeine Beziehung zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit und der Natur des Lösungsmittels oder der Konzentration der basischen bzw. sauren Ionen im Reaktionsgemisch zu schliessen. Demgemäss sind eingehendere Untersuchungen der Zersetzungsgeschwindigkeiten der Säure in den verschiedenen Lösungsmitteln, in denen erfahrungsgemäss die Zersetzung erfolgt, erforderlich, um zu einem besseren Verständnis des Zersetzungsmechanismus zu gelangen. Die vorliegende Untersuchung wurde mit dem Ziel unternommen, zu bestimmen, in welcher Weise die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Konzentration der sich zersetzenden Säure und der Wasserstoffionen im Reaktionsgemisch in wässerigen Lösungen beeinflusst wird.

Experimentelles.

Extra reine Trichloressigsäure von Merck wurde in heissem Benzol gelöst und die gesättigte Lösung auf etwa 70° abgekühlt. Hierbei schieden sich feine Kristalle aus, die mittels eines BÜCHNER-Trichters von der Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit kaltem Benzol gewaschen wurden. Das anhaftende Benzol wurde dadurch entfernt, dass die Kristalle geschmolzen und die Schmelze lange Zeit auf etwa 90° gehalten wurde. Die Kristalle wurden in einem Exsiccator über geschmolzenem Calciumchlorid trocken aufbewahrt. Zur Herstellung aller Lösungen wurde Leitfähigkeitswasser verwendet.

Es wurden bei 70°, 80° und 90° Geschwindigkeitsmessungen an Lösungen von Trichloressigsäure verschiedener Konzentrationen vorgenommen. Die Temperatur des Thermostaten blieb jeweils innerhalb von $\pm 0{\cdot}05°$ konstant.

Bei den verdünnten Lösungen bis zur Konzentration 0·02 norm. wurde die Reaktion derart verfolgt, dass in verschiedenen Intervallen

[1]) PEARCE und NELSON, Pr. Iowa Acad. Sci. **36**, 251. 1929. Chem. Abstracts **25**, 1147. 1931. [2]) O. D. GROOTE, Bl. Soc. chim. Belg. **37**, 225. 1925.

gleiche Mengen der Lösungen in Flaschen pipettiert wurden, die Mischungen aus Kaliumjodid und -jodat enthielten; das entstandene Jod wurde dann gegen eine Natriumthiosulfat-Standardlösung titriert. Die konzentrierteren Lösungen wurden mit 0·05 norm. Natriumhydroxyd titriert. Im Verlaufe der bei der Konzentration 0·05 norm. und darüber vor sich gehenden wurden in gewissen Abständen gleiche Mengen der Lösung (5 oder 10 cm³) in kaltes destilliertes Wasser in Messflaschen pipettiert und dann bis zu der Marke weiter verdünnt, die für die Titration entsprechender Mengen der verdünnten Lösungen gegen 0·05 norm. oder 0·10 norm. Natriumhydroxyd in Frage kam.

Ergebnisse.

Die Tabellen 1 bis 6 enthalten einige der Ergebnisse der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen in Lösungen verschiedener Säurekonzentrationen bei 80°.

Tabelle 1. 0·001 mol. Säure. 100 cm³ Lösung pro Titration.

Zeit in Min.	cm³ 0·01 norm. Thiosulfat	0·434 k
0	9·60	0·001847
30	8·45	0·001847
60	7·45	0·001833
90	6·55	0·001845
150	5·10	0·001831
210	3·95	0·001835
300	2·75	0·001836
		Mittel: 0·001838

Tabelle 2. 0·01 mol. Säure. 25 cm³ Lösung pro Titration.

Zeit in Min.	cm³ 0·01 norm. Thiosulfat	0·434 k
0	24·50	—
30	21·60	0·001827
60	19·05	0·001822
90	16·80	0·001821
120	14·80	0·001825
150	13·05	0·001824
210	10·15	0·001823
		Mittel: 0·001824

Tabelle 3. 0·05 mol. Säure. 25 cm³ Lösung pro Titration gegen 0·05 norm. *NaOH*.

Zeit in Min.	cm³ 0·05 norm. *NaOH*	0·434 k
0	24·50	—
30	21·65	0·001790
60	19·15	0·001785
90	16·95	0·001777
120	15·00	0·001776
180	11·70	0·001783
240	9·15	0·001782
300	7·20	0·001773
		Mittel: 0·001781

Tabelle 4. 0·10 mol. Säure. 25 cm³ Lösung pro Titration.

Zeit in Min.	cm³ 0·10 norm. *NaOH*	0·434 k
0	24·35	—
30	21·55	0·001741
60	19·10	0·001743
90	17·00	0·001725
120	15·05	0·001734
180	11·75	0·001732
240	9·35	0·001728
		Mittel: 0·001734

Tabelle 5. 0·25 mol. Säure. 10 cm³ Lösung pro Titration.

Zeit in Min.	cm³ 0·10 norm. *NaOH*	0·434 *k*
0	24·30	—
30	21·80	0·001570
60	19·60	0·001566
90	17·55	0·001571
120	15·75	0·001569
180	12·80	0·001547
240	10·20	0·001571
		Mittel: 0·001566

Tabelle 6. 0·50 mol. Säure. 10 cm³ Lösung pro Titration.

Zeit in Min.	cm³ 0·10 norm. *NaOH*	0·434 *k*
0	48·20	—
30	43·80	0·001383
60	39·85	0·001376
120	33·00	0·001362
180	27·85	0·001323
240	22·55	0·001374
300	18·50	0·001386
		Mittel: 0·001369

In der 3. Spalte jeder dieser Tabellen sind die Werte der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten angegeben. Man sieht, dass diese Werte für jede Lösung gut konstant sind, und dass sie mit steigender Anfangskonzentration der Säure allmählich abnehmen.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen bei den verschiedenen Temperaturen und Säurekonzentrationen zusammengestellt.

Tabelle 7.

Versuch Nr.	Säurekonzentration	0·434 k_{70}	0·434 k_{80}	0·434 k_{90}	$\frac{k_{80}}{k_{70}}$	$\frac{k_{90}}{k_{80}}$
1	0·001 mol.	0·0003900	0·001838	0·007922	4·713	4·310
2	0·010 „	0·0003900	0·001823	0·007840	4·674	4·300
3	0·050 „	—	0·001781	0·007658	—	4·299
4	0·100 „	—	0·001734	0·007456	—	4·300
5	0·250 „	0·000334	0·001566	0·006765	4·688	4·319
6	0·500 „	0·000292	0·001369	0·005912	4·688	4·318
7	1·000 „	0·000209	0·000985	0·004243	4·713	4·308
8	2·000 „	—	0·000510	0·002195	—	4·304
9	3·000 „	—	0·000248	0·001072	—	4·322
10	4·000 „	—	0·000101	0·0004358	—	4·314
11	5·000 „	—	0·0000345	0·0001491	—	4·321

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in den konzentrierten Lösungen sehr klein. Die Geschwindigkeitskonstanten für 3·0, 4·0 und 5·0 mol. Lösungen sind Mittelwerte der Konstanten, die sich bei der Verfolgung der Reaktion bis zur Zersetzung von nur etwa 25 % der Säure ergaben. Mit fortschreitender Zersetzung zeigte die Geschwindigkeit die Tendenz, etwas zuzunehmen.

Der Einfluss der Zugabe von *HCl*.

Tabelle 8 gibt die Resultate wieder, die sich durch Zufügung verschiedener Konzentrationen von *HCl* zu Trichloressigsäurelösungen bei 80° ergaben.

Tabelle 8.

Konzentration der Trichloressigsäure	Konzentration von *HCl*	0·434 *k*
0·001 mol.	—	0·001838
0·001 „	0·001 mol.	0·001830
0·001 „	0·002 „	0·001834
0·100 „	0·050 „	0·001730
0·100 „	0·100 „	0·001695
0·100 „	0·200 „	0·001700
0·250 „	—	0·001567
0·250 „	0·250 „	0·001500

Diskussion der Resultate.

Die in den obigen Tabellen enthaltenen Resultate zeigen deutlich, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit in sehr verdünnten Säurelösungen nahezu, aber nicht ganz von der Säurekonzentration unabhängig ist. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Säurekonzentration langsam ab. Ferner zeigen die in Tabelle 8 wiedergegebenen Daten, dass die Zugabe verschiedener Mengen einer starken Säure, wie Salzsäure, zur Lösung sehr wenig Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit hat. Somit kann die Konzentration der Wasserstoffionen die Reaktionsgeschwindigkeit im vorliegenden Falle in keiner Weise beeinflussen.

Für den ganzen Konzentrationsbereich, der hier untersucht wurde, ergeben sich annehmbare unimolekulare Konstanten. Die Tatsache, dass die Wasserstoffionenkonzentration keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, bedeutet, dass die Zersetzung nicht durch die Wechselwirkung der Ionen gefördert wird, die bei der Dissoziation des Trichloressigsäuremoleküls entstehen. Denn wenn die Reaktion nach folgendem Schema vor sich ginge:

$$CCl_3COO^- + H^+ \rightarrow CHCl_3 + CO_2,$$

so müsste nicht nur die Reaktion bimolekular verlaufen, sondern es müsste dann auch die Zugabe der Wasserstoffionen beträchtliche Änderungen der Konzentration dieser freien Ionen und somit auch der Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion bewirken. Aus demselben Grunde werden wir zu der Annahme geführt, dass wahrscheinlich

nicht nur die undissoziierten Moleküle an der Reaktion teilnehmen. Wir kommen also zu dem Schluss, dass die dissoziierten und die undissoziierten Moleküle der Säure gleichzeitig an der Reaktion teilnehmen, und dass sie sich so verhalten, dass hinsichtlich der Reaktion kein Unterschied zwischen ihnen gemacht werden kann. Diese Folgerung kann jedoch — abgesehen von der Erklärung des unimolekularen Verlaufs der Reaktion bezüglich der Säure — an sich keine Rechenschaft geben von der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Säurekonzentration.

Eine Möglichkeit, diese Erscheinung zu erklären, besteht darin, die Geschwindigkeitsänderung der Aktivitätsänderung der Moleküle mit der Konzentration zuzuschreiben. Es ist aber bekannt, dass die Aktivität neutraler Moleküle mit der Konzentration zunimmt; hiernach würde man statt der Abnahme eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Säurekonzentration zu erwarten haben.

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, zersetzt sich die Säure nur in einigen wenigen Lösungsmitteln. Es erscheint daher gerechtfertigt anzunehmen, dass das Lösungsmittel eine spezifische Rolle bei der Reaktion spielt. Abgesehen davon, dass das Lösungsmittel für die Säuremoleküle eine passende Umgebung schafft, ist es wahrscheinlich, dass die Aktivierung der Säuremoleküle nur durch deren Zusammenstösse mit Wassermolekülen bewirkt wird. Wenn aber die Wassermoleküle in dieser Weise bei der Zersetzung der Säure mitwirken, so folgt notwendig, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur der Konzentration der Säure, sondern auch der Konzentration des Wassers im Reaktionssystem proportional sein sollte. Da die Wassermoleküle nicht stöchiometrisch in die Reaktion eingehen, so bleibt ihre Konzentration in einer gegebenen Lösung während der Reaktion praktisch konstant. Mit zunehmender Säurekonzentration vermindert sich aber die Konzentration der Wassermoleküle infolge ihrer Ersetzung. Dies erklärt sofort in qualitativer Weise die Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit der Säure.

Wir wollen annehmen, dass die Reaktion wie folgt verläuft:
$CCl_3COOH + nH_2O \rightarrow$ intermediärer Komplex $\rightarrow CHCl_3 + CO_2 + nH_2O$,
so dass also n Wassermoleküle in die Reaktion eingehen. Für diese Umsetzung gilt die kinetische Beziehung:

$$h = k\, c_{\text{Säure}} \cdot c^n_{H_2O}. \qquad (1)$$

Da aber in einer Lösung von gegebener Säurekonzentration c_{H_2O} konstant bleibt, weil die an der Reaktion teilnehmenden Wassermoleküle nach der Aktivierung und Zersetzung der Säuremoleküle wieder frei werden, so kann man statt (1) auch schreiben:

$$h = k_1 c_{\text{Säure}}, \tag{2}$$

wo

$$k_1 = k c_{H_2O}^n \tag{3}$$

ist. k_1 ist die experimentell bestimmte unimolekulare Geschwindigkeitskonstante, die sich nach der obigen Betrachtung wie $c_{H_2O}^n$ ändern sollte. n lässt sich berechnen, wenn die molaren Konzentrationen des Wassers in den verschiedenen Säurelösungen bekannt sind.

In der Literatur waren bezüglich der Dichten von Trichloressigsäurelösungen keine Daten zu finden. Deshalb wurden genaue Dichtebestimmungen an Lösungen von verschiedenen Säurekonzentrationen bei 80° durchgeführt und hieraus die Wassermengen in den Lösungen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 enthalten.

Tabelle 9.

Molare Konzentration der Säure	Dichte	Wassermenge pro Liter in g	Mole Wasser pro Liter
—	0·972	972·0	54·00
0·25	0·988	947·16	52·61
0·50	1·007	925·33	51·40
1·00	1·043	879·65	48·87
2·00	1·1105	782·80	43·49
3·00	1·1800	689·95	38·33
4·00	1·2475	594·10	33·00
5·00	1·3150	498·50	27·68

Gleichung (3) kann auch folgendermassen geschrieben werden:

$$\log k_1 = \log k + n \log c_{H_2O}, \tag{4}$$

wobei k_1 und c_{H_2O} bekannt, k und n dagegen unbekannt sind, so dass sich n aus zwei Geschwindigkeitsmessungen für irgend zwei Anfangskonzentrationen der Säure ermitteln lässt. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse solcher Berechnungen. Hierbei wurde angenommen, dass die Konzentration der Wassermoleküle in 0·001 mol. Lösung die gleiche ist, wie in reinem Wasser, also 54 Mole pro Liter.

Aus den Werten der letzten Spalte dieser Tabelle folgt, dass sechs Wassermoleküle an der Reaktion teilnehmen. Trägt man $\log k_1$ gegen $\log c_{H_2O}$ auf, so sollte sich nach Gleichung (4) eine Gerade

Tabelle 10.

Konzentration der Säure	Konzentration des Wassers	log c_w	0·434 $k \cdot 10^5$	log (0·434 $k \cdot 10^5$)	n
0·001 mol.	54·00	1·7324	183·80	2·2644	—
0·250 „	52·61	1·7211	156·60	2·1948	6·16
0·50 „	51·40	1·7110	136·90	2·1361	6·00
1·00 „	48·87	1·6890	98·50	1·9934	6·24
2·00 „	43·49	1·6384	51·00	1·7076	5·92
3·00 „	38·33	1·5824	24·80	1·3945	5·80
4·00 „	33·00	1·5185	10·10	1·0043	5·89
5·00 „	27·68	1·4422	3·45	0·5378	5·94
				Mittelwert:	5·993

ergeben, deren Neigung gleich n ist; auch in dieser Weise erhält man einen nahe bei sechs liegenden Wert. Es scheint also, dass wir es bei der Zersetzung der Trichloressigsäure in Wasser tatsächlich mit einer heptamolekularen Reaktion zu tun haben.

Vom Standpunkt der BRÖNSTEDschen Theorie der intermediären Komplexbildung würde sich folgende kinetische Beziehung für die Reaktion ergeben:

$$h = k\, c_{\text{Säure}}\, c_{H_2O}^{n} \cdot \frac{f_{\text{Säure}} \cdot f_{H_2O}^{n}}{f_x}, \qquad (5)$$

wo $f_{\text{Säure}}$, f_{H_2O} und f_x die Aktivitätskoeffizienten der Säure bzw. des Wassers bzw. des intermediären Komplexes sind. Diese Grössen müssen für die verschiedenen Säurekonzentrationen in den obigen Lösungen sämtlich bekannt sein, wenn diese Beziehung (5) auf unsere Daten angewendet werden soll. f_{H_2O} kann aus Dampfdruckmessungen bestimmt werden. Wenn wir die etwas grobe Annahme machen, dass die Säure sich so verhält, als ob sie als nichtflüchtiges neutrales Molekül in der Lösung existierte, so kann aus denselben Dampfdruckmessungen auch $f_{\text{Säure}}$ berechnet werden. Dagegen haben wir kein Mittel, um unter den gleichen Bedingungen f_x zu bestimmen. Wenn wir nun die willkürliche Annahme machen, dass die Änderung der drei Aktivitätskoeffizienten mit der Säurekonzentration so erfolgt, dass der kinetische Aktivitätsfaktor stets einen nahe bei Eins liegenden Wert behält, dann wird Gleichung (5) identisch mit Gleichung (4), und wir würden so bezüglich des Reaktionsmechanismus wieder zu demselben Schluss kommen wie oben. Die einzige Rechtfertigung für diese Annahme ist, dass wir für n in dem ganzen Konzentrationsbereich, der vom Standpunkt der Gleichung (4) geprüft wurde, konstante Werte finden.

Das so erhaltene Resultat, wonach die Reaktion bezüglich des Wassers hexamolekular ist, mag zufällig sein; es ist aber ausserordent-

lich interessant. Ein Studium der Literatur zeigt, dass eine ähnliche Beobachtung bisher nur an einem anderen Beispiel gemacht wurde: SCATCHARD[1]) ist bei der Untersuchung von Daten, die sich auf die Zuckerinversion bezogen, zu dem Schluss gelangt, dass die Reaktion hinsichtlich des Wassers von der sechsten Ordnung ist. Es besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied zwischen der Hydrolyse des Zuckers und der hier betrachteten Reaktion: das Wasser ist bei der Hydrolyse des Zuckers einer der reagierenden Stoffe, während es bei unserer Reaktion keine bestimmte chemische Rolle spielt; alles, was hier über die Funktion des Wassers gesagt werden kann, ist, dass es als Katalysator wirkt.

Bei einer heptamolekularen Reaktion haben wir einen gleichzeitigen Zusammenstoss von sieben Molekülen zu betrachten. Im vorliegenden Falle sollte ein Molekül der Trichloressigsäure gegen eine Gruppe von sechs Wassermolekülen stossen, die gerade aufeinander treffen oder eben aufeinander getroffen sind. In der Gasphase würde die Wahrscheinlichkeit derartiger Stösse so klein sein, dass solche multimolekularen Reaktionen hier höchstwahrscheinlich überhaupt nicht stattfinden könnten. Auch in verdünnten Lösungen, wo die Reaktionsteilnehmer alle gelöste Moleküle sind, würde die Wahrscheinlichkeit solcher Stösse sehr klein sein. Im Falle der Zersetzung der Trichloressigsäure im Wasser sind die Säuremoleküle aber buchstäblich in die Lösungsmittelmoleküle, deren Zahl bei weitem überwiegt, eingebettet; das Zustandekommen solcher multimolekularen Stösse sollte also nicht schwer sein, so dass sie genügend zahlreich erfolgen, um den Verlauf der Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit zu ermöglichen. Dass derartige Stösse aber keineswegs häufig sind, wird durch die Tatsache belegt, dass die Reaktion in den untersuchten wässerigen Lösungen nur bei ziemlich hohen Temperaturen (70° C) mit messbarer Geschwindigkeit verläuft.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.

Aus den Zahlen der 6. und 7. Spalte der Tabelle 7 kann man entnehmen, dass der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante sehr gross ist, und dass er für den ganzen Konzentrationsbereich einen konstanten Wert hat. Die letztere Tatsache ist ziemlich bemerkenswert, wenn wir die Änderung der Natur des Mediums mit

[1]) SCATCHARD, J. Am. chem. Soc. **43**, 2387. 1921. **45**, 1580. 1923.

steigender Säurekonzentration — besonders bei den höheren Konzentrationen — berücksichtigen. DHAR und BANERJEE (loc. cit.) fanden $\frac{k_{90°}}{k_{80°}} = 4{\cdot}28$, während sich nach unseren Messungen der Mittelwert 4·310 ergibt. Die aus $\frac{k_{80°}}{k_{70°}}$ und $\frac{k_{90°}}{k_{80°}}$ berechnete Aktivierungsenergie beträgt nahezu 37400 cal.

Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Zersetzung der Trichloressigsäure in wässerigen Lösungen bei 70°, 80° und 90° in dem Konzentrationsbereich von 0·001 bis 5·0 mol. untersucht.

Die Zersetzung verläuft bei allen Konzentrationen unimolekular; aber die Geschwindigkeitskonstante ist von der Anfangskonzentration der Säure abhängig und fällt allmählich mit steigender Anfangskonzentration.

Die Zugabe von verschiedenen Mengen Salzsäure hat in keiner der Lösungen einen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die Temperaturkoeffizienten $\frac{k_{80°}}{k_{70°}}$ und $\frac{k_{90°}}{k_{80°}}$ wurden gleich 4·695 bzw. 4·310 gefunden. Als Aktivierungsenergie des Trichloressigsäuremoleküls ergab sich aus diesen Zahlen der Wert 37400 cal.

Aus Dichtebestimmungen der Säurelösungen verschiedener Konzentrationen wurden die Wassermengen in den verschiedenen Lösungen berechnet.

Es wurde festgestellt, dass die Abnahme der molaren Konzentration des Wassers und die Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit der Säure einander parallel laufen. Auf Grund der Annahme, dass Wassermoleküle eine intermediäre Rolle spielen, indem sie kinetisch in die Reaktion eingehen — sie wirken bei der Aktivierung der Trichloressigsäuremoleküle mit und kehren schliesslich wieder zur Lösung zurück —, liess sich die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Säurekonzentration erklären. Auf dieser Basis wurde die Reaktionsordnung bezüglich des Wassers zu sechs gefunden.

Die Zersetzung der Trichloressigsäure in Wasser scheint somit tatsächlich eine heptamolekulare Reaktion zu sein.

Nagpur (Indien), Chem. Laborat. d. College of Science d. Universität.

Umkehrung der Reihenfolge von Benetzungswärmen durch Vorbehandlung der benetzten Pulver.

Von

B. Iliin und S. Wassilieff.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 10. 31.)

Eine Umkehrung der Reihenfolge von Benetzungswärmen bei Benetzung von Floridin mit alkoholischen Lösungen bei verschiedener thermischer Vorbehandlung desselben ist festgestellt worden.

In unseren früheren Arbeiten haben wir die theoretische Bedeutung der Untersuchung der Benetzungswärmen von Pulvern[1]) hervorgehoben.

Die Untersuchung der Benetzungswärmen bei Benetzung hydrophober und quasihydrophiler Kohlen mit Alkoholen[2]), sowie die Aufnahme von Debyeogrammen derselben Kohlen[3]) haben gezeigt, dass die Inversion der Adsorption und der Benetzungswärmen (d. h. diejenige Erscheinung, bei welcher die Reihen der Adsorption und der Benetzungswärmen ihre Richtung beim Übergang von hydrophober Kohle zur hydrophilen verändern) nicht durch den Übergang der Kohle aus der amorphen (nicht benetzbaren) in die kristallinische (graphitierte) Modifikation, sondern durch die Erscheinungen der Ultraporosität bedingt wird.

Bei Erwägung aller möglichen Fälle der Inversion einer Reihe von Benetzungswärmen, scheinen auch die nachstehend angeführten Ergebnisse über die Inversion der Benetzungswärmen von Floridin (natürliches Hydrosilicat) bei verschiedener thermischer Behandlung desselben, infolge welcher sowohl rein physikalische wie auch chemische Änderungen stattfinden können, von Interesse zu sein.

[1]) B. Iliin und B. Rosanow, Z. Physik **55**, 285. 1929. [2]) B. Iliin, Physikal. Z. **30**, 881. 1929. Prager Vorträge vom 15. bis 21. September 1929. [3]) B. Iliin und J. Simanow, Z. Physik **66**, 613. 1930. **70**, 559. 1931.

Messmethode und Ergebnisse.

Wir haben die von uns früher ausgearbeitete und angewandte Methode[4]) benutzt, die auf der Verwendung des Calorimeters mit einer Flüssigkeit in einem DEWAR-Gefäss beruht.

Als Benetzungsflüssigkeiten dienten Lösungen von Methylalkohol in Wasser bei den Konzentrationen von 0, 70, 94 und 100 Gewichtsproz.

Das Wasser wurde destilliert und der Methylalkohol gereinigt und getrocknet. Das Floridin (Dr. FRAENKEL und Dr. LANDAU, Berlin) wurde in einer Porzellanmühle zerkleinert (während 80 Minuten bei 75 Umdrehungen pro Minute) und bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Zeiträumen getrocknet (siehe Tabelle).

Wärmeeffekte bei Einführung von verschieden behandelten Floridinen in wässerige Lösungen von Methylalkohol bei den Konzentrationen von 100, 94, 70 und 0 Gewichtsproz.

	Wärmeeffekte cal auf 1 g Pulver			
Methylalkohol	100 %	94 %	70 %	0 %
Floridin Ia' während 1 Std. 20 Min. zerkleinert, jedoch nicht getrocknet	5·4	5·3	4·5	2·7
Floridin V bei denselben Bedingungen zerkleinert und während 30 Min. bei 118 bis 120° getrocknet	6·7	—	6·6	5·6
Floridin III bei denselben Bedingungen zerkleinert und während 2 Stdn. bei 345 bis 355° getrocknet	3·8	4·1	4·9	5·7

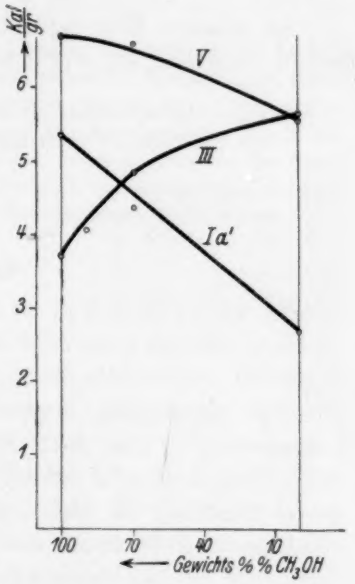
Das bearbeitete Floridinpulver (nach der Zerkleinerung und Trocknung im Ofen) wurde in Glasflaschen mit eingeschliffenen Pfropfen aufbewahrt, da, wie die Messungen gezeigt haben, sein Verweilen in der Luft eine Gewichtszunahme, im Exsiccator aber eine Gewichtsabnahme hervorrief, wodurch der Wert der Benetzungswärmen beeinflusst wurde.

Wie aus der Tabelle und Figur hervorgeht, verhält sich das zerkleinerte, jedoch noch nicht getrocknete Floridin Ia' in Hinsicht auf

[4]) B. ILIIN und B. ROSANOW, loc. cit.

die Benetzungswärmen bei Benetzung mit wässerigen Lösungen von Methylalkohol, wie ein „hydrophobes" Pulver (und zwar erhielten wir die kleinste Benetzungswärme für reines Wasser und die grösste für reinen Alkohol).

Floridin III aber, das nicht nur zerkleinert, sondern auch bei einer Temperatur von 350° getrocknet wurde, verhält sich wie ein hydrophiles Pulver, d. h. es ergibt (siehe Figur) eine Inversion der Reihe der Benetzungswärmen in denselben Lösungen; für dieses Floridin haben wir ein Anwachsen des Benetzungswärmeffekts bei einer Zunahme des Wassergehalts festgestellt.



Floridin V, das zerkleinert und bei niedrigerer Temperatur von 120° während kürzerer Zeit (30 Minuten) getrocknet wurde, nimmt eine mittlere Stellung zwischen Floridin Ia′ und III ein. Es ergibt fast dieselbe Benetzungswärme bei Benetzung mit reinem Wasser, wie das getrocknete Floridin III; bei Benetzung mit Alkohol aber ist die Benetzungswärme des Floridins V bedeutend grösser als die des getrockneten Floridins III und des ungetrockneten Floridins Ia′ [was auf die Möglichkeit einer chemischen Einwirkung hinweist[1])].

[1]) Möglicherweise ist in einzelnen Fällen in der Benetzungswärme auch der Wärmeeffekt der chemischen Einwirkung mit eingeschlossen. Die Erhöhung der Trocknungstemperatur von Floridin und die Verlängerung der Trocknungszeit haben augenscheinlich nicht nur die Entwässerung, sondern auch eine bestimmte Änderung der Zusammensetzung und der Struktur zur Folge. Unser Floridin IIa, das bei einer Temperatur von 355° bis 360° während nur $^1/_2$ Stunde getrocknet wurde, ergab für Methylalkohol eine Benetzungswärme von 15·2 cal/g, für 70 Gewichtsproz. Methylalkohol von 18·5 cal/g und für Wasser von 20·3 cal/g, d. h. bedeutend grössere Werte als Floridin III, das bei derselben Temperatur, jedoch während 2 Stunden getrocknet wurde. L. Gurwitsch, der mit Floridin einer anderen Marke arbeitete (Marke S der Firma Bensmann in Bremen) und es teilweise bei einer Temperatur von 320° bis 360° entwässerte, erhielt für Methylalkohol eine Benetzungswärme von 21·8 cal/g und für Wasser von 30·2 cal/g (J. Russ. chem. Ges. 47, 806. 1915).

Diese Ergebnisse haben uns veranlasst, an die Erklärung der Ursachen, welche die Inversion der Reihen der Adsorption und der Benetzungswärmen von Pulvern bedingen, mit grosser Vorsicht heranzutreten, da diese Erscheinung nicht nur durch Übergang der echt hydrophoben Oberfläche in die echt hydrophile, sondern auch durch andere Faktoren hervorgerufen werden kann, wie z. B. durch Anschliessen des Wärmeeffekts der chemischen Einwirkung an die rein physikalische Benetzungswärme (Molekularattraktion).

An unseren Messungen haben N. Archangelskaja und N. Rebenko teilgenommen, wofür wir ihnen hier unseren Dank ausdrücken.

Moskau, Laboratorium für Physik und physikalische Chemie
des Staatlichen Forschungsinstituts für Baumaterialien.

Optische Untersuchungen zur Frage der Passivität der Metalle. I. Eisen und Stahl.

Von

L. Tronstad[1]).

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 11. 31.)

Es wurde der Polarisationszustand des einfallenden und reflektierten Lichtes an verschiedenen Eisen- und Stahlspiegeln gemessen, welche in alkalischen, neutralen und sauren Natriumsulfatlösungen unter Benutzung verschiedener Stromstärke aktiviert und passiviert wurden. Die früher vom Verfasser erzielten Ergebnisse konnten dabei durchaus bestätigt werden, indem sich mit dem Eintreten der Passivität gleichzeitig charakteristische optische Änderungen der Spiegelelektrode feststellen liessen, welche der Bildung oxydischer Oberflächenschichten entsprachen.

I. Einleitung.

In einer früheren Untersuchung[2]) ist im Gegensatz zu den Ergebnissen von J. Königsberger und W. J. Müller[3]) gezeigt worden, dass beim Passivieren von Eisenspiegeln in alkalischen Lösungen und von Nickelspiegeln in sauren Lösungen gleichzeitig optische Änderungen der Spiegel auftraten, die nach den grundlegenden Arbeiten P. Drudes mit der Bildung oxydischer Oberflächenschichten übereinstimmten[4]). Ferner wurde gezeigt, dass die in dieser Weise hervorgebrachten optischen Änderungen sich durch Aktivierung nicht unmittelbar rückgängig machen liessen; dies wurde auf die Schwierigkeiten zurückgeführt, die mit der Entfernung von oxydischer Schichten durch Reduktion verbunden waren. Die früher gewonnenen optischen Ergebnisse lagen im Sinne einer Oxydhauttheorie der Passivität, ebenso wie die Arbeiten von F. Haber, U. R. Evans, E. S. Hedges, H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher, C. Benedicks und P. Sederholm u. a.[5]).

---

[1]) Aus der Technischen Hochschule Norwegens, Trondheim, zur Zeit Cambridge. [2]) L. Tronstad, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 241. 1929 (unten mit I bezeichnet). Nature **124**, 373. 1929. [3]) J. Königsberger und W. J. Müller, Physikal. Z. **12**, 606. 1911 und dort zitierte frühere Arbeiten. [4]) P. Drude, Wied. Ann. **53**, 481. 1890 und frühere Arbeiten. [5]) Eine vorzügliche Übersicht über Arbeiten, die sich zur Oxydhauttheorie der Passivität bekennen, findet man bei U. R. Evans, Nature **128**, 1062. 1931.

W. J. Müller und W. Machu[1]) behaupteten jedoch, dass diesen optischen Ergebnissen keine allgemeine Gültigkeit zukäme. Vielmehr waren ihrer Meinung nach in mehreren Fällen von Passivität, z. B. elektrochemischer Passivierung von Eisen in neutralen und sauren Natriumsulfatlösungen, keinerlei Oxydschichten vorhanden. Sie führten zur Unterstützung ihrer Auffassung Anfangsstromdichte/Passivierungszeitmessungen an.

Da aber die früher benutzte optische Untersuchungsmethode zum Nachweis sehr dünner Oberflächenschichten auch in anderen Fällen sich besonders gut bewährt hat[2]), war es von grossem Interesse, die Untersuchungen weiterzuführen. Ausser Prüfung der Stichhaltigkeit der Einwendungen von Müller und Machu, sollte dabei vor allem versucht werden, etwas Quantitatives über die Eigenschaften der passivierenden Schichten (Brechungsindex und Schichtdicke) auszusagen. Gleichzeitig schien es auch wünschenswert, die Einwirkung der Heterogenität der Spiegel festzustellen, zumal nachträglich gezeigt wurde, dass die früher benutzten, als kohlenstoffarm angenommenen Eisenspiegel in irgendeiner Weise oberflächlich (mit etwa 0·5 % Kohlenstoff) aufgekohlt worden waren (vgl. weiter unten).

Nachdem diese Untersuchung beendet worden war, erschien jedoch eine neue Arbeit von W. J. Müller und W. Machu: Über die Natur der Deckschichten, welche bei anodischer Passivierung von Eisen in sulfationhaltigen Lösungen auftreten[3]). Durch Passivierungszeitmessungen und gleichzeitige Beobachtung der Oberfläche während des Passivierungsvorganges mittels Polarisationsmikroskops, wird diesmal als wahrscheinlich hingestellt, dass bei Eisen in sulfationhaltigen Lösungen sogar vier verschiedene Bedeckungsschichten einwirken:

---

[1]) W. J. Müller und W. Machu, Monatsh. Ch. **52**, 474. 1929. Vgl. auch W. J. Müller, Korrosion u. Metallschutz (Sonderheft) **5**, 8. 1930. [2]) Vgl. hierzu etwa F. J. Micheli (Arch. physiques nat. (4) **10**, 122. 1900) und A. L. Bernoulli (Physikal. Z. **5**, 632. 1904), die oxydische Oberflächenschichten an passiviertem Eisen und Chrom in Luft feststellten. Ferner H. Hauschild (Ann. Physik **63**, 816. 1920), der die Bildung von Schichten an verschiedenen Metallen, z. B. bei Einwirkung feuchter Luft, beweist, und schliesslich C. A. Reeser (Physica **2**, 135. 1922) und H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher (Z. physikal. Ch. **128**, 321. 1927. **130**, 289. 1927), die die Bildung von dünnen Oberflächenschichten bei Einwirkung von trockener Luft bzw. an frisch destilliertem Quecksilber und vakuumhergestellten Eisenspiegeln nachweisen. Vgl. jedoch M. Thalinger und M. Volmer, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 401. 1930. [3]) W. J. Müller und W. Machu, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 687. 1931.

1. Die natürliche von Luftsauerstoff gebildete Oxydschicht, die in neutralen Natriumsulfatlösungen beliebiger Konzentration passivierend wirkt.

2. Eine hydratisierte Ferrosulfatschicht, die unter Umständen in sauren Natriumsulfatlösungen entsteht.

3. Eine Eisenoxydschicht, die bei elektrochemischer Passivierung bei hohen Anodenpotentialen gebildet wird, und somit (falls sie dicht ist) für die Passivität verantwortlich gemacht werden kann.

4. Eine poröse Schicht aus basischen Salzen, die bei längerem Aktivieren in dünnen SO_4''-Lösungen auftritt.

Somit scheinen die diesmal mitgeteilten Ergebnisse von MÜLLER und MACHU im Sinne der Oxydhauttheorie der Passivität zu liegen. MÜLLER und MACHU möchten allerdings den Schichten nur eine „bedeckungspassive" Wirkung zuschreiben; sie gehen aber auf die Notwendigkeit zwischen „Bedeckungspassivität" und „chemischer Passivität" zu unterscheiden, in der Arbeit nicht näher ein.

Soweit aus den zugänglichen Arbeiten von MÜLLER und Mitarbeitern hervorgeht, scheinen jedoch die Passivierungszeitmessungen zum Nachweis von dünnen Schichten, welche ausreichen um Passivität zu bewirken, nicht ganz einwandfrei zu sein. Zur Beurteilung der Berechtigung dieser Auffassung sei nur erwähnt, dass MÜLLER und MACHU (loc. cit.) mittels ihrer Methode früher nachgewiesen haben, dass bei Passivierung von Eisen in neutralen und sauren Natriumsulfatlösungen keinerlei Oberflächenschichten bestehen können, nun aber finden sie, dass sogar mehrere Schichten vorhanden sein können. Wenn diese Diskrepanz bloss auf irgendwelchen zufälligen Fehler der früheren Messungen beruht, so wäre eine Berichtigung derselben erforderlich gewesen; eine solche ist aber, soweit uns bekannt, nicht erschienen. — Es ist übrigens fraglich, ob die theoretische Grundlage der MÜLLERschen Methode zum Nachweis dünner Schichten „atomarer" Dimensionen in quantitativer Hinsicht stichhaltig ist[1]). Denn es ist unter anderem nicht a priori anzunehmen, dass sich die für die „Makroverhältnisse" einer dickeren Oberflächenschicht geltenden Gleichungen ohne weiteres auf die „Ultramikroverhältnisse" der dünnen passivierenden Schichten übertragen lassen.

[1]) W. J. MÜLLER und K. KONOPICKY, Monatsh. Ch. **48**, 711. 1927. **50**, 385. 1928. **52**, 463. 1929. W. J. MÜLLER und O. LÖWY, Monatsh. Ch. **49**, 47. 1928. **51**, 73. 1929.

Beispielsweise sei erwähnt, dass man im Falle sehr enger Poren (einige Atomdurchmesser weit) nicht unmittelbar eine bestimmte Leitfähigkeit der „Porenflüssigkeit" voraussetzen kann, da die Leitfähigkeit notwendigerweise eine Funktion der Porenweite sein muss. Ausserdem sind bei den mathematischen Entwicklungen gewisse Vereinfachungen gemacht, und somit sind auch nähere Angaben über die Fehlergrenzen der Gleichungen sehr wünschenswert, ehe man den Gleichungen allgemeine Gültigkeit zuschreiben kann.

II. Experimentelles.

Die optischen Messungen wurden diesmal an Eisen-, Kohlenstoffstahl- und Chromnickelstahlspiegeln sowie an rostsicheren Stahlspiegeln ausgeführt. Die Eisen- und Stahlproben waren sämtliche von FAGERSTA BRUK, Schweden, zur Verfügung gestellt worden. Die Spiegel wurden in alkalischen, neutralen und sauren Natriumsulfatlösungen unter Benutzung verschiedener Stromstärke behandelt. Von den ausgeführten Versuchsreihen sollen aber hier nur einzelne beschrieben werden[1]).

Die Versuchseinrichtung war im grossen ganzen wie die früher benutzte gebaut. So wurde das von einer Wolframbogenlampe stammende Licht mittels eines Monochromators (mit spektraler Auslese von etwa 30 Å und mit Intensitätsmaximum im Na_D-Licht) monochromatisch gemacht, und mittels eines Polarisators und eines SÉNARMONT-Kompensators derartig elliptisch polarisiert, dass nach der Reflexion am Metallspiegel linear-polarisiertes Licht austrat. In diesem Falle wurde also die Phasendifferenz der senkrecht und parallel zur Einfallsebene schwingenden Lichtkomponenten des einfallenden elliptisch-polarisierten Lichtes gerade von der relativen Phasenverzögerung Δ bei der Reflexion kompensiert. Gleichzeitig fand infolge einer ungleichen Schwächung der beiden Komponenten auch eine Drehung der wiederhergestellten linear-polarisierten Schwingung statt, die mit dem Analysator festzustellen war. Diese Drehung entspricht unmittelbar der relativen Amplitudenschwächung ψ bei der Reflexion. Die Δ- und ψ-Werte bei der Reflexion lassen sich mittels der von POINCARÉ eingeführten sphärischen Darstellungsweise aus den Azimuten des Polarisators, des Kompensators und des Analysators (auf Einfalls-

[1]) Eine ins einzelne gehende Beschreibung der Versuche findet man bei: L. TRONSTAD, Kgl. Norske Vid. Selsk. Skr. Nr. 1. 1—248. 1931 (unten mit II bezeichnet). Vgl. auch L. TRONSTAD, Nature **127**, 127. 1931.

ebene bezogen) berechnen. Bei gegebenem Einfallswinkel φ können aus diesen beiden Grössen Δ und ψ der Brechungsindex n und der Absorptionsindex $\varkappa$ der Spiegel mittels einfacher Rechnung annäherungsweise festgestellt werden.

Wenn nun eine Oberflächenschicht an dem Spiegel gebildet wird, so bedingt dies nach P. DRUDE (loc. cit.) neue Δ- und ψ-Werte, und zwar in der Weise, dass zwischen den hervorgebrachten Änderungen und den Schichteigenschaften (Schichtdicke und Brechungsindex) ein enger Zusammenhang besteht (vgl. weiter unten). Für die Passivitätsfrage kommt es deshalb eben auf die Bestimmung der Änderungen dieser Grössen bei verschiedener elektrochemischer Behandlung an.

Das Elektrolysegefäss (für einen Einfallswinkel ψ von der Grösse 60° anwendbar) war diesmal aus ACHESON-Graphit, und, um den Lichtstrahl durchzulassen, mit kleinen Glasfenstern versehen. Es konnte nämlich in dieser Weise die störende akzidentelle Doppelbrechung vermieden werden, die in gewöhnlichen Hohlprismen aus Glas infolge Spannungen der Wände immer vorhanden ist. Ferner konnte auch in dieser Weise eine bequemere Befestigung der Spiegel in definierten Lagen erreicht werden, indem sie an die eben durchbohrte Hinterfläche des Gefässes angepresst wurden. Um das Gefäss nichtleitend zu machen, war es mit festem Paraffin getränkt.

Ausserdem wurde diesmal neben den Stromdichtemessungen, Messungen der Elektrodenpotentiale in üblicher Weise vorgenommen; dadurch liess sich nämlich besser entscheiden, wie weit Passivierung erreicht wurde oder nicht.

Bei der Herstellung der Spiegel wurde alle mögliche Rücksicht auf die Erzeugung von fehlerfreien Spiegeln gelegt. So wurde das Schleifen an Bleischeiben mit Schmirgel, das Polieren an Filzscheiben mit Tonerde vorgenommen. Bei dieser Behandlung wird die Oberfläche möglichst geschont (frei von tieferen Deformationen) und dazu entstehen wahrscheinlich auch nicht dickere Polierschichten. Die erhaltenen Spiegel waren allerdings als „luftpassiv" zu bezeichnen, und somit von vornherein im Sinne der Untersuchungen von FREUNDLICH, G. PATSCHEKE und H. ZOCHER mit einer dünnen Oxydhaut bedeckt (loc. cit.).

Den in dieser Weise hergestellten Eisen- und Stahlspiegeln wurden nun verschiedene elektrochemische Behandlungen bei Zimmertemperatur (17° bis 18° C) zu Teil. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen unten für einige charakteristische Fälle beschrieben werden.

1. Untersuchungen in alkalischer Lösung: 1 norm. Na_2SO_4, 0·5 norm. $NaOH$.

a) Eisen 0·04 % C. Im stationären Zustand:

$D = 0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}5$ Milliamp./cm^2.

Das benutzte Material war recht grobkristallinisch, ziemlich schlackenarm und zeigte nur winzige Perlitinseelchen[1]). Man begeht deshalb sicherlich keinen bemerkbaren Fehler, wenn man dieses Material als für unseren Zweck homogen betrachtet.

Die in Luft ermittelten Δ- und ψ-Werte betrugen (Einfallswinkel $\varphi = 59° 50'$):

$$\Delta = 152° 58', \quad \psi = 34° 43'.$$

Wie ersichtlich ist die Grösse von Δ erheblich grösser als die früher gefundene (etwa 145°)[2]). In Übereinstimmung mit DRUDE ist dies aber sicherlich darauf zurückzuführen, dass sich Oxyd- oder Polierschichten diesmal infolge einer zweckmässigeren Behandlung weniger geltend machten[3]).

In Fig. 1 sind die nach Eingiessen der Lösung erhaltenen Δ- und ψ-Werte, sowie die während der folgenden elektrochemischen Behandlungen erhaltenen zusammengestellt worden.

Während der erstmaligen kathodischen Polarisierung (mit ganz schwacher Wasserstoffentwicklung) bemerkte man Änderungen, welche wie früher etwa im Sinne einer sofortigen Entfernung von oberflächlichem Oxyd verliefen.

Bei der darauf folgenden anodischen Polarisierung trat, wie aus den Änderungen der Einzelpotentialwerte und dem schnellen Abfall der Stromdichte hervorgeht, sofort Passivierung ein. Diese Passivierung war, wie auch früher gefunden, mit optischen Veränderungen verknüpft ($d\Delta = -6°$; $d\psi = -1/2°$), welche der Bildung einer oxydischen Schicht entsprechen (vgl. weiter unten). Durch eine andauernde anodische Behandlung konnte der bei Passivierung erreichte Oberflächenzustand nur wenig geändert werden; dieser Umstand kann z. B. dadurch erklärt werden, dass eine Schicht

---

[1]) Alle Einzelheiten hinsichtlich der benutzten Eisenspiegel (Gefüge, Behandlung usw.) findet man bei L. TRONSTAD (II). [2]) Vgl. L. TRONSTAD (I). [3]) Diese Tatsache ist durchaus zu verstehen. Wie mir Prof. C. BENEDICKS freundlichst mitteilte, wird nämlich infolge der grösseren Bildungswärme Tonerde dem Eisen weniger Sauerstoff übermitteln als Polierrot. Früher wurde Polierrot als Poliermittel benutzt, und es ist somit notwendig anzunehmen, dass die damals durch Oxydation entstandene Oberflächenschicht dicker war, als die diesmal mit Tonerde gebildete.

sofort entsteht, welche den Komponenten der Lösung gegenüber undurchlässig ist, und also eben deswegen passivierend wirkt.

Eine kathodische Polarisierung machte die bei der Passivierung auftretenden optischen Änderungen teilweise rückgängig, eine

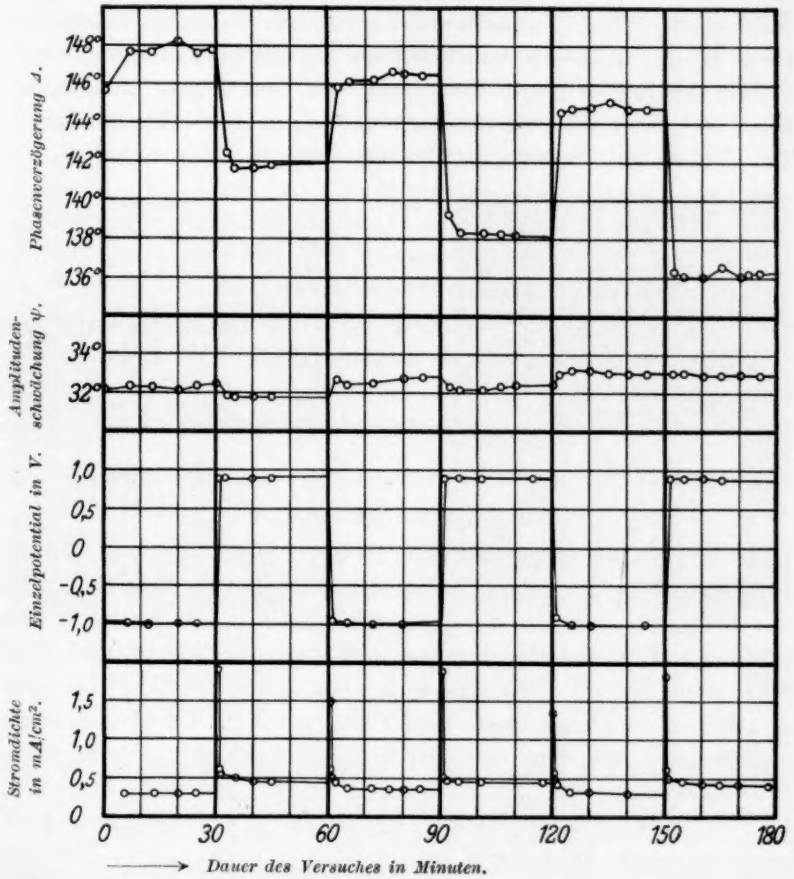


Fig. 1. 0—30: Kathode. 30—60: Anode. 60—90: Kathode. 90—120: Anode. 120—150: Kathode. 150—180: Anode.

Eigentümlichkeit, welche z. B. auf eine teilweise Entfernung der passivierenden Schicht zurückgeführt werden kann. Dann folgte während einer neuen Passivierung in Zustand 90 (d. h. nach einer Versuchsdauer von 90 Minuten) wiederum optische Änderungen im Sinne der etwaigen Bildung einer verstärkten Schicht, darauf infolge

der Aktivierung (in Zustand 120) wieder eine teilweise Entfernung derselben, und schliesslich bei der Passivierung in Zustand 150 nochmals Änderungen im Sinne der Bildung einer Schicht.

Der passivierte Spiegel wurde herausgenommen, mit Wasser gespült und getrocknet. Er zeigte dann bei schräger Beleuchtung, wie früher, eine gelbliche Interferenzfarbe, eine Tatsache, welche auch darauf deutet, dass eine Oxydhaut am Spiegel vorhanden war.

Die erhaltenen Ergebnisse waren durchaus keine zufälligen, denn durch Wiederholung der Versuche ergab sich weitgehendst derselbe Verlauf der Änderungen. Mittels Versuchen liess sich ausserdem feststellen, dass eine Abstellung des Stromes für die Grösse der Δ- und ψ-Werte belanglos war. Demzufolge können die erhaltenen optischen Änderungen nicht etwa auf eine Gasentwicklung oder auf irgendeine Wirkung des Kerr-Effekts zurückgeführt werden. Ferner stellte sich durch Vergrösserung der Stromdichte keine wesentliche Änderung des Gesamtverlaufs der Versuchsreihe dar; dies erklärt sich dadurch, dass, nachdem die passivierende Schicht gebildet wurde, lediglich eine stärkere Sauerstoffentwicklung stattfand.

b) Perlitischer Stahl 0·4% C. Im stationären Zustand:
$D = 0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}5$ Milliamp./cm^2.

In den früher ausgeführten optischen Untersuchungen des Verfassers wird angeführt, dass die benutzten Eisenspiegel aus Elektrolyteisen hergestellt worden waren, welches aber ungewöhnlich kohlenstoffreich war, zumal eine Analyse 0·12% C gab. Die als Elektroden verwendeten Spiegel zeigten allerdings eine Struktur, die einem hypoeutektischen Stahl mit etwa 0·5% C entsprach[1]). Da aber eine derartige Struktur mit dem niedrigen Kohlenstoffgehalt schwer vereinbar war, wurde sie als eine „Passivierungsstruktur" gedeutet. Diese Deutung war nicht unbedenklich[2]), zumal die „Passivierungsstruktur" eine weitgehende Ähnlichkeit mit lamellarem Perlit zeigte. Um diese Unsicherheit zu entscheiden, wurde deshalb nachträglich das Gefüge der Spiegel festgelegt.

Wie Fig. 2 zeigt, ist es nun bemerkenswert, dass die Oberfläche (mit Salpetersäure in Äthylalkohol geätzt) tatsächlich aus Ferritkristallen und lamellarem Perlit in etwa gleicher Menge besteht, ein

[1]) L. Tronstad (I), S. 257, Fig. 7 und Anm. 1. [2]) Darauf hat mich insbesondere Prof. C. Benedicks aufmerksam gemacht. Vgl. hierzu auch C. Benedicks und P. Sederholm, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 123. 1928.

Gefüge, das einem Kohlenstoffgehalt von etwa 0·5% entspricht. Wie sich aber dies mit der Durchschnittsanalyse 0·12% *C* vereinigen lässt, geht aus Fig. 3 hervor (Ätzmittel: Salpetersäure in Äthylalkohol). Der Eisenspiegel war nämlich in irgendeiner Weise nur bis zu etwa 1 mm in die Tiefe aufgekohlt worden, während die Mitte fast kohlenstofffrei war. Somit ist die Annahme nicht aufrecht zu erhalten, dass die früher benutzten Spiegel aus Elektrolyteisen bestanden. Wie aus dem folgenden hervorgehen wird, ist jedoch der Verlauf der hervorgebrachten optischen Änderungen an kohlenstoffarmen Eisen- und hypoeutektischen Stahlspiegeln mit etwa 0·5% *C* weitgehend derselbe.

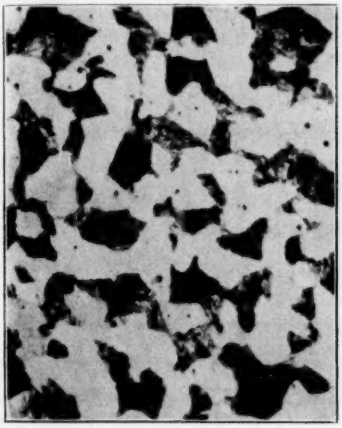


Fig. 2. Die Oberfläche der früher benutzten Eisenspiegel. Lin. Vergr. 160×.

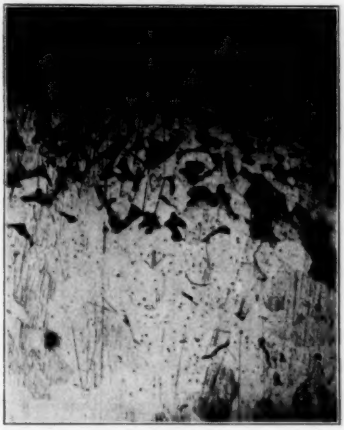


Fig. 3. Die „aufgekohlte" Randzone der früher benutzten Eisenspiegel. Lin. Vergr. 28×.

Demzufolge brauchen die Folgerungen auch nicht geändert zu werden, die früher aus den optischen Ergebnissen gezogen worden sind.

Die diesmal untersuchten heterogenen hypoeutektischen Stahlspiegel, besassen etwa das in Fig. 2 gezeigte Gefüge. In Luft ergaben sich folgende Werte ($\varphi = 59° 50'$):

$$\Delta = 154° 39', \quad \psi = 35° 25'.$$

Δ ist also grösser als an den kohlenstoffärmeren Spiegeln (vgl. S. 374); dies kann aber in Einklang mit der Erfahrung gebracht werden, zumal nach J. T. Littleton[1]) eine Zunahme des Kohlen-

[1]) J. T. Littleton, Physic. Rev. **33**, 453. 1911. Vgl. auch L. Tronstad (II), S. 197ff.

stoffgehalts eben eine Vergrösserung der relativen Phasenverzögerung bedingt.

Während der elektrochemischen Behandlung liessen sich wie aus Fig. 4 ersichtlich, im grossen ganzen dieselben optischen Änderungen, wie an den kohlenstoffärmeren Spiegeln feststellen. Der einzige unverkennbare Unterschied scheint der zu sein, dass die bei erstmaliger Passivierung erreichten optischen Änderungen, bei Aktivierung diesmal nicht so vollständig rückgängig gemacht werden

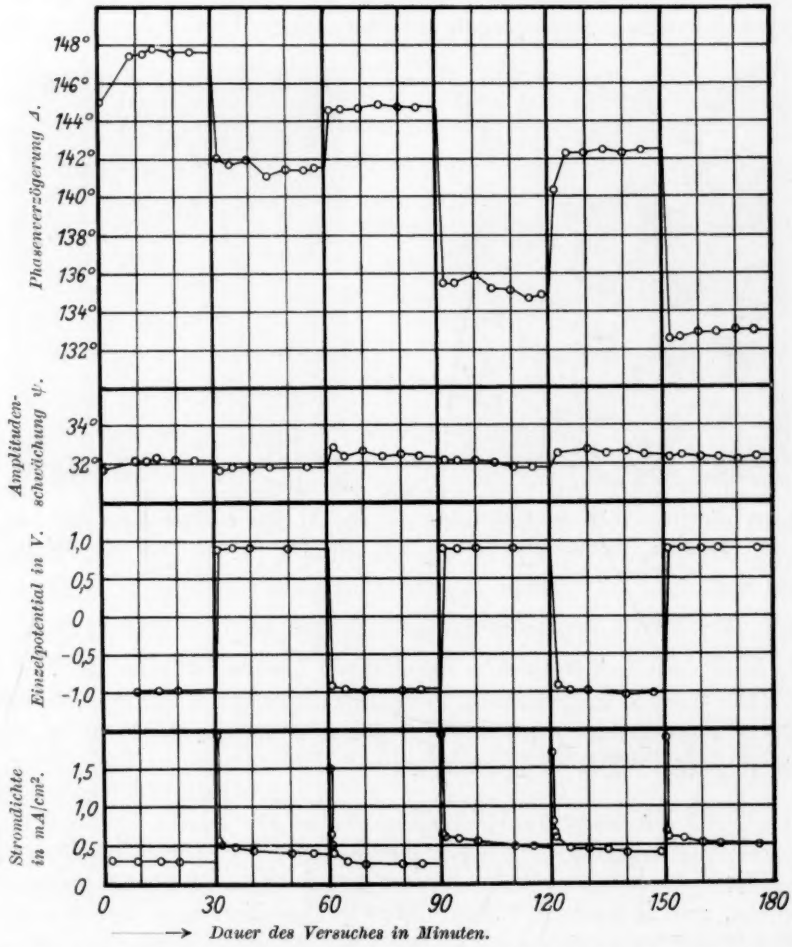


Fig. 4. 0—30: Kathode. 30—60: Anode. 60—90: Kathode. 90—120: Anode. 120—150: Kathode. 150—180: Anode.

konnten. Dazu ist übrigens der Unterschied zwischen den Δ-Werten der Zustände 30 und 180 grösser als früher. Diese beiden Umstände beruhen aber sicherlich darauf, dass während der Aktivierungsperioden die Oxydhaut an den Zementitlamellen nicht oder nur zum geringen Teil entfernt wurde. Zur Unterstützung dieser Erklärungsweise sei nur erwähnt, dass die Zementitlamellen nach Durchführung der Versuchsreihen dunkelbraun gefärbt waren, und zwar in der Weise, dass die Struktur der Fläche wie früher im Mikroskop tatsächlich deutlich zutage trat[1]). Die Bildung einer dickeren Schicht an den Zementitlamellen während der elektrochemischen Behandlung könnte vielleicht auch für diesen Effekt verantwortlich gemacht werden.

Wie an den reinen Ferritspiegeln liess sich auch diesmal an den herausgenommenen und getrockneten Spiegeln bei schräger Beleuchtung eine gelbliche Interferenzfarbe feststellen.

Ausser den hier erwähnten Eisensorten, wurden folgende Eisensorten in alkalischen Lösungen derselben Zusammensetzung untersucht: Homogenes Eisen 0·01% *C* (FLODIN-Eisen), perlitischer Stahl 0·82% *C*, Stahl 1·3% *C* mit körnigem Perlit, perlitischer Chromnickelstahl 0·15% *C*, 0·54% *Cr* und 3·1% *Ni*, perlitischer rostsicherer Stahl 0·08% *C* und 14% *Cr*, sowie austenitischer rostsicherer Stahl 0·07% *C*, 18% *Cr* und 7·4% *Ni*. Die erhaltenen Ergebnisse stimmten weitgehend mit den oben beschriebenen überein, und zwar in der Weise, dass die erstmalige Passivierung in allen Fällen mit etwa denselben optischen Änderungen:

$$d\Delta = -6°,\ d\psi = -{}^1/_2{}°$$

verknüpft war. Jedoch liessen sich an den Kohlenstoffstahlspiegeln mit steigendem Kohlenstoffgehalt immer stärkere Veränderungen der optischen Eigenschaften im passiven Zustand feststellen. Dieser Umstand ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Wirkung des Zementits zurückzuführen.

2. Untersuchungen in neutraler Lösung: 1 norm. Na_2SO_4.

a) Eisen 0·01% *C*. Im stationären Zustand: *D* etwa 2 Milliamp./cm².

Um in neutraler Lösung einem Eisenspiegel Passivität beizubringen, muss bekannterweise die Stromdichte (und dementsprechend

[1]) Die Dunkelfärbung des Zementits trat an Spiegeln mit körnigem Zementit (1·3% *C*) besonders auffallend zutage, und zwar besser als durch gewöhnliche „Carbidätzung"; es erscheint somit empfehlenswert eine Ätzmethode in dieser Richtung hin auszuprobieren [vgl. L. TRONSTAD (II), S. 147].

auch das entsprechende Anodenpotential) erhöht werden. So liess sich z. B. an Eisenspiegeln (mit 0·01 % *C*) in 1 norm. Na_2SO_4 feststellen, dass zur Passivierung eine anodische Stromdichte um etwa 4 Milliamp./cm² erforderlich war, während 2 Milliamp./cm² genügte, um die Passivität aufrecht zu erhalten. — Eine erhöhte Stromdichte ist notwendig, zumal dadurch die der Passivierung entgegenwirkenden H'-Ionen von der Grenzschicht ferngehalten werden[1]). Hierdurch kann nämlich erstens ein für die Oxydbildung hinreichendes Anodenpotential erreicht, und zweitens die Wiederauflösung des Oxydes verhindert werden.

Fig. 5 zeigt eine Versuchsreihe an Eisen 0·01 % *C*, wobei Passivierung gelang (aus den gemessenen Einzelpotentialen ersichtlich).

In Luft ergaben sich für den benutzten Spiegel folgende Werte ($\varphi = 59° 50'$):

$$\Delta = 153° 5', \quad \psi = 34° 37'.$$

Diese Werte stimmen also vollkommen mit den an Eisen mit 0·04 % *C* gefundenen überein.

Eingiessen der neutralen Lösung und Ermittelung der „Lösungskonstanten" erfolgten diesmal schnell, da sonst eine Verrostung die Spiegeloberfläche weitgehend verschlechtern würde. Wie ersichtlich, wurde in dieser Weise recht gute Übereinstimmung mit den in alkalischer Lösung erhaltenen Δ- und ψ-Werten erreicht (vgl. die Δ- und ψ-Werte der Zustände 0). Es wurde dann sofort eine kathodische Spannung angelegt; infolge einer allzu kräftigen Wasserstoffentwicklung konnte aber die optische Messung nicht durchgeführt werden. Die Stromdichte wurde deshalb bis etwa 10 Milliamp./cm² herabgesetzt und dann liess sich nach 25 Minuten ein Δ-Wert von der Grösse etwa 144° feststellen, obgleich die Wasserstoffentwicklung immer noch störend einwirkte. In alkalischer Lösung dagegen liessen sich während der ersten Aktivierungsperiode Δ-Werte um etwa 148° feststellen. Da nun die optischen Eigenschaften der beiden Lösungen weitgehend dieselben waren ($n_0 =$ etwa 1·35), kann dieser Unterschied darauf zurückgeführt werden, dass in neutraler Lösung während andauernder kathodischer Behandlung irgendwelche Produkte an der Spiegeloberfläche gebildet worden sind.

In Zustand 30 wurde anodisch polarisiert, wobei infolge der stark positiven Anodenpotentiale Passivierung eintrat. Die Werte der Stromdichte sind nicht in Fig. 5 eingetragen; sie betrugen aber nach

[1]) Vgl. L. Tronstad (I).

2- und 5minutiger Polarisierung bzw. etwa 14 und 13 Milliamp./cm². Die Passivierung war wiederum mit optischen Änderungen verknüpft, und zwar fallen die beobachteten Δ-Werte (etwa 141° bis 142°) bemerkenswerterweise weitgehend mit den in alkalischen Lösungen er-

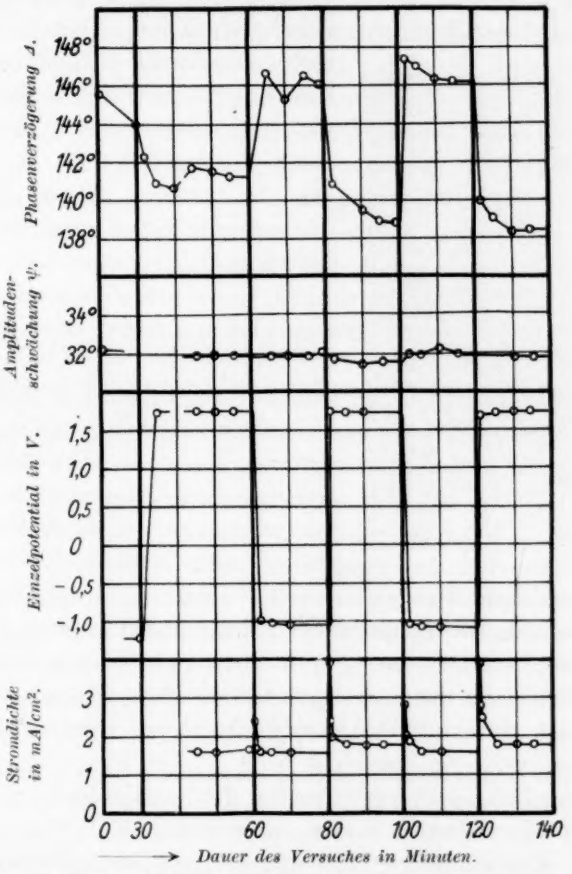


Fig. 5. 0—30: Kathode. 30—60: Anode. 60—80: Kathode. 80—100: Anode. 100—120: Kathode. 120—140: Anode. (Bemerke die geänderte Stromdichteskala.)

reichten Δ-Werten zusammen. Die Sauerstoffentwicklung war aber recht stark, so dass die Genauigkeit der optischen Messung nicht zufriedenstellend war. Deshalb wurde die Stromdichte soweit wie möglich herabgesetzt, ohne dass man dabei eine spontane Aktivierung zu befürchten brauchte, und zwar in Zustand 40 bis zu etwa 1·5 Milliamp./cm². Eine schwache Gasentwicklung war allerdings immer noch

vorhanden; sie war aber nicht so stark, dass die Messgenauigkeit merkbar herabgesetzt wurde.

Die darauf folgende kathodische Polarisierung machte die Änderung der Δ-Werte völlig rückgängig, und zwar über dem Anfangswert in Zustand 0 hinaus. Dieser Befund geht dahin, dass in neutraler Lösung unter Umständen eine recht vollständige Entfernung der passivierenden Schicht durch kathodische Reduktion gelingt[1]).

In Zustand 80 wurde von neuem passiviert und es ist dabei vor allem zu bemerken, dass die gleichzeitig auftretenden optischen Änderungen ($d\Delta =$ etwa $-6°$, $d\psi =$ etwa $-{}^1/_2°$) völlig mit den bei der erstmaligen Passivierung in alkalischen Lösungen gefundenen Änderungen übereinstimmen. Eine kathodische Polarisierung (100 bis 120) machte diese Änderungen wiederum rückgängig (etwa völlige Entfernung der Schicht) und schliesslich erfolgte während einer Passivierungsperiode (120 bis 140) von neuem etwa die üblichen Änderungen.

Allerdings traten bei den andauernden anodischen Behandlungen optische Änderungen im Sinne einer Zunahme der Schichtdicke ein, welche sicherlich darauf zurückzuführen sind, dass die Schicht nicht ganz undurchlässig oder unveränderlich (also nicht völlig passivierend) war[2]). Die während der andauernden kathodischen Behandlungen auftretenden Änderungen sind, wie schon angedeutet, wahrscheinlich auf irgendeine „Verrostung" zurückzuführen, welche durch herandiffundierenden Sauerstoff von der nicht geschützten Gegenelektrode unterstützt wird. Somit muss man also an der Spiegelelektrode sicherlich mit verschiedenen Schichten rechnen, wie übrigens auch durch die Untersuchungen von Müller und Machu (loc. cit.) wahrscheinlich gemacht wird.

Es scheint vielleicht eigentümlich, dass eine Bildung von hydratisierten Oxyden während kathodischer Behandlung der Oberfläche stattfindet. Eine derartige „Verrostung" liegt aber durchaus im Sinne

[1]) Dass eine Entfernung der passivierenden Oxydschicht mittels kathodischer Reduktion unter Umständen leichter in neutraler als in alkalischer Lösung gelingt, ist übrigens in völliger Übereinstimmung mit den Vorstellungen von U. R. Evans (J. chem. Soc. London **1929**, 92. **1930**, 1361) sowie mit den Ergebnissen von A. L. MacAulay und S. H. Bastow (J. chem. Soc. London **1929**, 85).

[2]) Dies ist in völliger Übereinstimmung mit Lobry de Bruyn (Rec. Trav. chim. **40**, 30. 1921), welcher zeigte, dass in neutraler Lösung etwa 1% des durch eine passive Eisenanode geschickten Stromes zur Metallauflösung benutzt wurde. U. R. Evans hat mich freundlichst auf diese Arbeit aufmerksam gemacht.

der Erfahrung, und lässt sich auf die Wirkung von Ungleichmässigkeiten der Oberfläche (Lokalströme) zurückführen[1]). Um uns jedoch zu überzeugen, dass die optisch festgestellte Änderung der Oberfläche keinesfalls auf Zufälligkeiten beruhte, wurden Metallspiegel derselben Zusammensetzung und Vorbehandlung mit $D = 2$ Milliamp./cm^2 4 Stunden in 1 norm. Na_2SO_4 kathodisch behandelt (die Kathode aber diesmal horizontal). Fig. 6 zeigt einen der benutzten Spiegel. Wie ersichtlich, ist die Bildung einer Oberflächenschicht nicht zu bezweifeln. Der Spiegel war recht gleichmässig dunkel gefärbt; an einzelnen Einschlüssen waren Newtonsche Interferenzringe und tiefere Angriffsstellen vorhanden[2]).

Fig. 6. Kathodisch behandelte Eisenspiegel. Lin. Vergr. 80×.

b) Perlitischer rostsicherer Stahl 14% *Cr*. Im stationären Zustand: $D = 0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}5$ Milliamp./cm^2.

Es wurden in neutraler Lösung mehrere rostsichere Stahlspiegel bei niedriger Stromdichte untersucht; die Verhältnisse waren aber dabei (wahrscheinlich infolge Besonderheiten der aus mehreren Oxyden aufgebauten passivierenden Schicht) bei weitem nicht so einfach als in alkalischer Lösung. Jedoch traten bei erstmaliger Passivierung in allen Fällen die üblichen optischen Änderungen recht deutlich zutage. Von den ausgeführten Versuchsreihen soll lediglich eine

[1]) Vgl. hierzu etwa E. Liebreich und W. Wiederholt, Z. Elektrochem. **30**, 263. 1924. **31**, 6. 1925. Ferner U. R. Evans, L. C. Bannister und S. C. Britton, Pr. Roy. Soc. (A) **131**, 355. 1931, sowie die neulich erschienene Arbeit von Müller und Machu, loc. cit.

[2]) Eine nähere Beschreibung der einzelnen Versuche findet man bei L. Tronstad, Kgl. Norske Vid. Selsk. Forh. 1931 im Druck. Z. B. erfolgte in Übereinstimmung mit den mittels Polarisationsmessungen erreichten Ergebnis [vgl. L. Tronstad (II)] die Bildung der porösen Oberflächenschicht während kathodischer Behandlung in alkalischen Lösungen lange nicht so leicht als in neutralen. In den sauren Lösungen erfolgte ihre Bildung dagegen, wie auch die optischen Untersuchungen besagten, besonders leicht. Ferner schien im grossen und ganzen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Verschlechterung an heterogenen Spiegeln stärker ausgeprägt als an homogenen zu sein (Carbidkörner dunkel gefärbt). Eine Vergrösserung der Stromdichte schien nicht der Verschlechterung entgegenzuwirken.

beschrieben werden, die die Besonderheiten der chromhaltigen rostsicheren Stahlspiegel beleuchtet (vgl. Fig. 7).

Der benutzte Spiegel war aus perlitischem rostsicherem Stahl mit 14% *Cr* wie üblich hergestellt. Für die optischen Eigenschaften in Luft ergaben sich:

$$\Delta = 156° 7', \quad \psi = 36° 31'.$$

Die beiden Grössen sind also erheblich grösser als die an Eisen- und Kohlenstoffstahlspiegeln gefundenen; dafür lässt sich aber der *Cr*-Gehalt verantwortlich machen[1]).

Während der kathodischen Behandlung nahmen die Δ-Werte stark ab, und erreichten etwa nach 15 Minuten allmählich einen stationären Wert; der Abfall tritt an diesem heterogenen Spiegel sogar noch deutlicher zutage als bei der entsprechenden Behandlung der homogenen Spiegel (vgl. Fig. 5). Unseres Erachtens ist diese Eigentümlichkeit wie dort auf eine recht starke Verschlechterung der Oberfläche etwa durch irgendeine lockere Schicht zurückzuführen, zumal auch an diesen perlitischen rostsicheren Spiegeln eine recht starke „Verrostung" während kathodischer Behandlung mittels Mikroskops nachgewiesen werden konnte[2]).

Die Spiegelfläche war demzufolge in Zustand 30 nicht als „schichtfrei" zu betrachten. Immerhin liessen sich bei Passivierung optische Änderungen in der früher gefundenen Richtung hin feststellen. Sie können diesmal durch die Bildung einer Eisen-Chromoxydschicht gedeutet werden (vgl. weiter unten). Bei andauernder anodischer Behandlung erfolgte eine Abnahme der Δ-Werte. Diese Änderung liegt etwa im Sinne einer Abnahme der Schichtdicke. Es ist aber vor allem zu bemerken, dass in Zustand 40 (ohne Änderung) eine Schicht beibehalten wurde, deren optische Eigenschaften weitgehend mit den Eigenschaften der üblichen bei erstmaliger Passivierung gebildeten Schichten übereinstimmte, zumal der Unterschied der Δ- und ψ-Werte zwischen dem Zustand 0 (weitgehend als schichtfrei anzunehmen) und dem passiven Zustand 40 bzw. etwa $-6°$ und $-1/2°$ ist. Die Abnahme der Schichtdicke beruht vielleicht auf einer Entfernung irgendeines lockeren Teils der Schicht, z. B. der während der Aktivierungsperiode entstandenen lockeren Haut. In diesem Zusammenhang muss man jedoch darauf achten, dass die Oxydation der Chromiionen zu wasserlöslichen Chromationen in neutraler

[1]) Vgl. hierzu L. Tronstad (II), S. 197. [2]) Vgl. hierzu Fig. 6 und Anm. 2, S. 383.

Lösung bei Anodenpotentialen von der Grösse 1·5 Volt leicht stattfindet[1]). Somit kann die Abnahme der Δ-Werte vielleicht auch auf einer Entfernung der Chromoxyde beruhen.

Bei der darauffolgenden Aktivierung wurden zunächst die eingangs festgestellten optischen Eigenschaften wiederhergestellt; dies

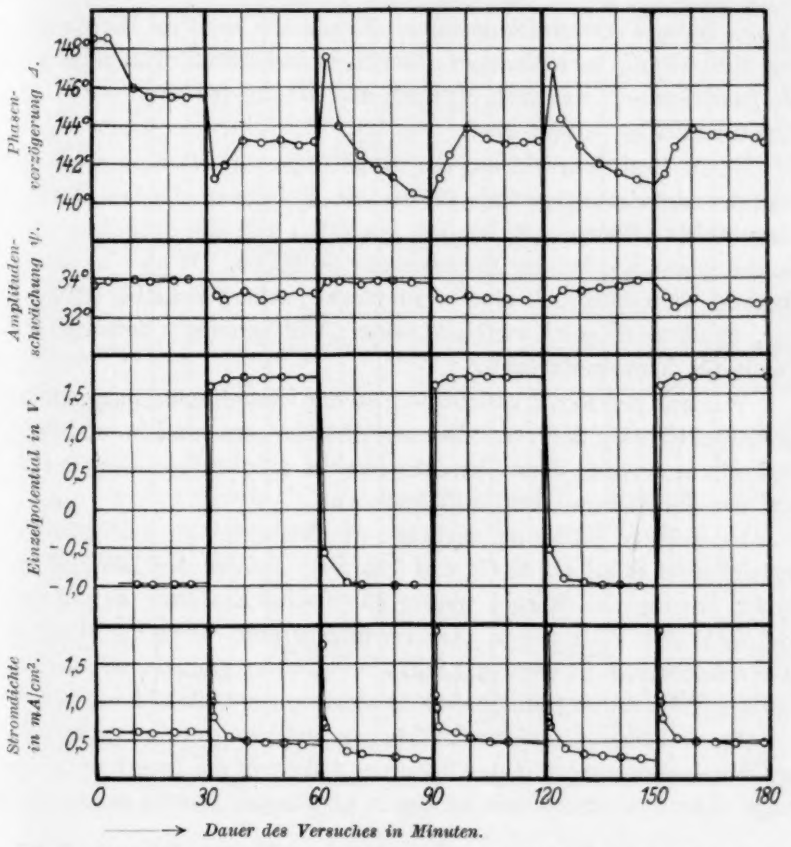


Fig. 7. 0—30: Kathode. 30—60: Anode. 60—90: Kathode. 90—120: Anode. 120—150: Kathode. 150—180: Anode.

hängt sicherlich mit einer recht vollständigen sofortigen Entfernung der passivierenden Schicht durch Auflösen oder Reduktion zusammen. Dann aber erfolgte wiederum eine Änderung der Δ-Werte

[1]) Vgl. etwa W. Hittorf, Z. Elektrochem. **7**, 168. 1900 und dort zitierten früheren Arbeiten.

im Sinne der Bildung einer lockeren Schicht. Da während der vorangehenden anodischen Polarisierung eine Auflösung von Metallionen durchaus möglich war, scheint diesmal eine Bildung einer hydroxydhaltigen Metallschicht nicht ausgeschlossen. Dies tritt bekanntermeise bei elektrolytischer Herstellung von Metallniederschlägen ein, wenn zu wenig Säure vorhanden ist. Insgesamt stehen somit die an diesem Spiegel erreichten optischen Ergebnisse auch im Einklang mit der Mitwirkung verschiedener Oberflächenschichten, von denen sich die passivierende, wie auch MÜLLER und MACHU betonen, durch Aktivieren sofort entfernen lässt.

Einen ähnlichen Verlauf der Änderungen findet man auch während der Aktivierungsperiode 120 bis 150. Bei der anodischen Polarisierung 90 bis 120 und 150 bis 180 äusserten sich die optischen Änderungen genau wie bei der Polarisierung 30 bis 60. Da aber in aktivem Zustand wahrscheinlich eine recht starke lockere Schicht vorhanden war, genügte diesmal vielleicht eine „Umlagerung" derselben, um Passivität hervorzubringen.

Wie aus der Fig. 7 ersichtlich, ist die Übereinstimmung der festgestellten Grössen der verschiedenen Aktivierungs- und Passivierungsperioden recht gut; diese Tatsache beweist unmittelbar, dass der Verlauf der Änderungen kein zufälliger war.

In gleicher Richtung verliefen die Versuche an austenitischem rostsicherem Stahl (18% *Cr* und 7% *Ni*). Infolge der Beständigkeit dieser homogenen Spiegel gegen chemische Einflüsse konnte aber während der erstmaligen Aktivierungsperiode kein Abfall der Δ-Werte festgestellt werden. Auffallenderweise war ihre mit der erstmaligen Passivierung auftretende Änderung wie üblich ($d\Delta$ etwa $-6°$).

An sämtlichen in neutraler Lösung untersuchten Spiegeln, waren in Übereinstimmung mit den höheren Δ-Werten die Interferenzfarben lange nicht so deutlich, wie an den in alkalischer Lösung behandelten.

3. Untersuchungen in saurer Lösung: 1 norm.-Na_2SO_4, 0·1 norm.-H_2SO_4.

a) Austenitischer rostsicherer Stahl 18% *Cr* und 7% *Ni*. Im stationären Zustand: $D = 0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}5$ Milliamp./cm².

Um den Spiegeln in saurer Lösung Passivität beizubringen, muss bekanntlich die Stromdichte noch höher getrieben werden, als in neutraler Lösung; an den schwerpassivierenden nicht rostsicheren Spiegeln sogar so hoch, dass sich eine optische Messung hinreichender Genauigkeit infolge einer allzu starken Gasentwicklung nicht ohne weiteres

durchführen liess. Dies war zum Teil auch an den heterogenen chromarmen rostsicheren Spiegeln der Fall, und daher soll unten bloss eine mit dem sehr widerstandsfähigen homogenen chrom- und nickelreichen Stahl ausgeführte Versuchsreihe ($D = 0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}5$ Milliamp./cm²) beschrieben werden (vgl. Fig. 8).

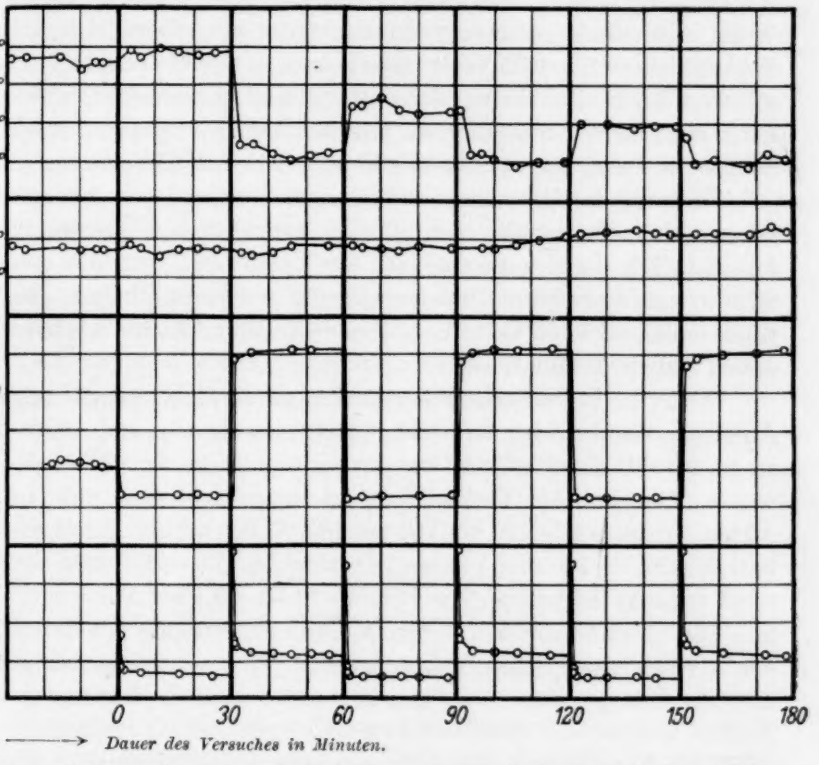


Fig. 8. —0: Einwirkung der Lösung allein. 0—30: Kathode. 30—60: Anode. 60—90: Kathode. 90—120: Anode. 120—150: Kathode. 150—180: Anode.

In Luft ergaben sich folgende Werte:

$$\Delta = 154° 12', \quad \psi = 35° 50',$$

welche also geringer als diejenigen des perlitischen rostsicheren Materials waren (vgl. S. 384). Diese Erniedrigung beruht aber auf einer Wirkung des Nickels[1]).

[1]) Vgl. hierzu L. Tronstad (II), S. 197ff.

Wie aus den recht unveränderlichen Δ- und ψ-Werten hervorgeht, traten während der Einwirkung der Lösung allein lediglich geringe optische Änderungen der Oberfläche zutage. Dies wird jedoch verständlich, da der Spiegel in der sauren Lösung ein „luftpassives" Potential (etwa +0·07 Volt) behielt, welches auf die Wirkung irgendeiner schützenden Haut zurückgeführt werden kann. Wenn kathodisch polarisiert wurde, stellte sich aber ein „aktives" Potential (etwa −0·35 Volt) sofort heraus. Die optischen Eigenschaften der Fläche blieben dabei weitgehend unverändert, und somit kann man sicherlich nicht etwa mit der Entfernung der luftpassiven Schicht rechnen, sondern bloss mit irgendeiner Auflockerung.

Während der folgenden anodischen Behandlung trat, wie aus den festgestellten Potentialwerten (1·5 Volt) ersichtlich, Passivierung sofort ein. Die dabei auftretenden optischen Änderungen waren wiederum etwa die üblichen, und dies bedeutet ferner, dass die passivierende Schicht weitgehend dieselben Eigenschaften wie in alkalischen und neutralen Lösungen besitzt.

Durch die kathodische Polarisierung 60 bis 90 konnte der optische Anfangszustand nicht wiederhergestellt werden, und dieser Umstand beruht sicherlich auf der Schwerlöslichkeit der Chrom/Nickeloxyde. Ein ähnlicher Verlauf der Änderungen trat auch während der Aktivierungsperiode 120 bis 150 zutage. Während der Passivierungsperioden 90 bis 120 und 150 bis 180 stimmten die ermittelten Grössen recht gut mit denjenigen der Periode 30 bis 60 überein.

Die Interferenzfarben waren in Übereinstimmung mit der Grösse der Δ-Werte des Spiegels fast unmerkbar. Dagegen zeigte sich mittels des Mikroskops, dass der Spiegel sehr schön korngrenzengeätzt worden war, und zwar so schön, dass es sogar empfehlenswert erscheint, eine ähnliche elektrochemische Behandlung zur Ätzung austenitischer rostsicherer Spiegel zu benutzen[1]).

III. Theoretisches.

Aus obigem wird ersichtlich, dass das Eintreten der Passivität mit optischen Änderungen der Spiegel verknüpft ist. In Übereinstimmung mit der Ausführung von P. Drude (loc. cit.) über die optische Wirkung von Oberflächenschichten sind diese Änderungen auf

[1]) Vgl. L. Tronstad (II), S. 184ff. In alkalischen und sauren Lösungen bemerkte man übrigens eine deutliche Dunkelfärbung der Doppelcarbide, so dass auch eine elektrochemische „Carbidätzung" möglich erscheint.

die Bildung einer Oxydschicht zurückgeführt worden. Da nun in sämtlichen untersuchten Fällen bei erstmaliger Passivierung etwa dieselben optischen Änderungen ($d\Delta$ etwa $-6°$ und $d\psi$ etwa $-{}^1/_2°$) hervorgebracht wurde, scheint die Annahme berechtigt, dass auch die Eigenschaften der entsprechenden Oberflächenschicht weitgehend dieselben sind. Dies besagt also, dass die passivierenden Schichten bestimmte Eigenschaften besitzen müssen, um den Eisenspiegel überhaupt Passivität beibringen zu können. Deswegen scheint es von allergrösster Bedeutung, mittels der gewonnenen optischen Ergebnisse möglichst quantitative Aussagen über diese Eigenschaften zu gewinnen.

Drude hat schon vor langer Zeit Gleichungen entwickelt, die eine Berechnung der Eigenschaften (Brechungsindex und Schichtdicke) von aufgetragenen Schichten mittels der Änderungen der Δ- und ψ-Werte erlauben (loc. cit.). Diese Gleichungen gelten jedoch lediglich in Luft, und da die Schichten diesmal in Lösungen erzeugt worden sind, können sie nicht benutzt werden. Deshalb wurden die Drudeschen Gleichungen verallgemeinert, so dass für Metallspiegel in beliebigen Medien folgende Annäherungsformel gelten[1]):

$$\Delta - \bar{\Delta} = \div \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \frac{\cos\varphi \sin^2\varphi\, L}{(\cos^2\varphi - n_0^2 a)^2 + n_0^4 a'^2} \cdot (n_1^2 - n_0^2) \cdot \left[(\cos^2\varphi - n_0^2 a) \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - a \right) + n_0^2 a'^2 \right] \tag{1}$$

$$2\psi = 2\bar{\psi} + \sin 2\bar{\psi} \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \frac{\cos\varphi \sin^2\varphi\, L}{(\cos^2\varphi - n_0^2 a)^2 + n_0^4 a'^2} (n_1^2 - n_0^2) \cdot \left[n_1^2 a' \left(\frac{1}{n_1^2} - a \right) - (\cos^2\varphi - n_0^2 a)\, a' \right] \cdot \tag{2}$$

Hier bedeuten $\bar{\Delta}$ und $\bar{\psi}$ die relative Phasenverzögerung und die relative Amplitudenschwächung (in Radianen) ohne Schicht gemessen, Δ und ψ die Werte nach Entstehung der Schicht; L ist die Schichtdicke (in Å), n_1 der Brechungsindex der Schicht, n_0 der Brechungsindex des umgebenden Mediums; ferner bedeutet φ der Einfallswinkel und λ die Wellenlänge des benutzten monochromatischen Lichts (in Å). Endlich ist zu setzen:

$$a = \frac{1 - \varkappa^2}{n^2 (1 + \varkappa^2)^2} \quad \text{und} \quad a' = \frac{2\varkappa}{n^2 (1 + \varkappa^2)^2},$$

wobei $\varkappa$ und n den Absorptionsindex bzw. den Brechungsindex des schichtfreien Metalls darstellen.

[1]) L. Tronstad (II), S. 28ff.

Hinsichtlich der Gültigkeit gebrachten Formel zeigen die Untersuchungen von DRUDE an frischen Spaltflächen und polierten Metallspiegeln in Luft, dass die Formel qualitativ zutreffend ist. Da bei den Ausführungen DRUDES bloss die Differentialgleichungen der Lichtbewegung und experimentell sichergestellte Grenzbedingungen zugrunde gelegt worden sind, scheint es aber notwendig zu sein, dass sie auch quantitative Gültigkeit besitzen muss. — Dass dies der Fall ist, geht gewissermassen aus den Untersuchungen von C. A. REESER[1]) an mittels Luft oxydierten Quecksilberspiegeln hervor. — Allerdings ist bei den Entwicklungen vorausgesetzt worden, dass die Schicht homogen und die Schichtdicke gegenüber der Wellenlänge des Lichts gering ist; ferner, dass die Lichtabsorption der Schicht gegenüber der Absorption des Metalls vernachlässigt werden kann. Ausserdem wurden bei den mathematischen Behandlungen gewisse Vereinfachungen gemacht, so dass die Formel nur mit gewisser Annäherung gilt; es liess sich z. B. durch Rechnung wahrscheinlich machen, dass sie bis Schichtdicken von etwa 50 Å bei n_1 etwa 2·5 innerhalb einer Fehlergrenze von 10% gilt. Diese Genauigkeit ist übrigens für die Passivitätsfrage durchaus hinreichend, zumal man sicherlich mit grösseren Unregelmässigkeiten der gebildeten Schichten (ungleichmässige Dicke und Brechungsindex) rechnen muss[2]).

Die gebrachten Gleichungen sind recht kompliziert, lassen sich aber durch Einführen bekannter Grössen erheblich vereinfachen. Für homogene Ferritspiegel ($n=3{\cdot}18$, $\varkappa=1{\cdot}17$) gelten so, indem $\psi=59°\ 50'$, $\lambda=5890$ Å und $n_0=1{\cdot}35$ zu setzen sind:

$$\Delta \div \bar{\Delta} = -0{\cdot}0106\,(n_1^2 - 1{\cdot}82)\cdot\left(\frac{0{\cdot}2644}{n_1^2} + 0{\cdot}00485\right)L \qquad (3)$$

$$2\,\psi - 2\,\bar{\psi} = \sin 2\,\bar{\psi}\cdot 0{\cdot}0106\,(n_1^2 - 1{\cdot}82)\left(\frac{0{\cdot}0755}{n_1^2} - 0{\cdot}01046\right)L. \qquad (4)$$

[1]) C. A. REESER, Physica **2**, 135. 1922.

[2]) Da die Formel die Grundlage einer Oberflächenschichtanalyse darbietet, und somit auch für andere Gebiete von allergrösster Wichtigkeit ist, ist die Frage nach ihrer quantitativen Gültigkeit von neuem in Angriff genommen worden. Um experimentelle Belege zu bringen, sollen in der Abteilung des Herrn Prof. RIDEAL an der Universität zu Cambridge unter anderen verschiedene monomolekulare Filme bekannter Schichtdicke und Brechungsindex an Quecksilberspiegeln gemessen werden. Durch Benutzung von Quecksilber eliminieren sich nämlich unmittelbar die Schwierigkeiten, welche mit der Herstellung der Spiegel durch Polieren, Kathodenzerstäubung, Vakuumdestillation usw. verbunden sind (keine Polierrisse oder andere Unregelmässigkeiten der Oberfläche).

Hier sind also Δ, $\bar{\Delta}$, ψ und $\bar{\psi}$ durch Messung festzustellen, während n_1 und L durch Rechnung erhalten werden können. Für die anderen benutzten Stahlsorten ergaben sich fast dieselben Gleichungen.

Wie ersichtlich, wird die Änderung der Δ-Werte immer negativ sein, wenn der Brechungsindex der aufgebrachten Oberflächenschicht grösser als derjenige der Flüssigkeit ($n_1 > 1{\cdot}35$) ist; sie wird dagegen positiv sein, wenn $n_1 < 1{\cdot}35$. Vorausgesetzt $n_1 > 1{\cdot}35$ folgt weiter, dass $2\psi - 2\bar{\psi} = 0$, wenn $\frac{0{\cdot}0755}{n_1^2} - 0{\cdot}01046 = 0$ (d. h. wenn $n_1 = 2{\cdot}69$); $2\psi - 2\bar{\psi}$ wird negativ herauskommen, wenn $n_1 > 2{\cdot}69$, positiv dagegen, wenn $n_1 < 2{\cdot}69$. Wird aber $n_1 < 1{\cdot}35$ vorausgesetzt (d. h. die Änderungen der Δ-Werte positiv, wie etwa bei der Bildung von Gasschichten der Fall sein würde), so würde $2\psi - 2\bar{\psi}$ immer negativ herauskommen.

Somit versteht man unmittelbar, dass mittels obigen Annäherungsgleichungen wertvolle Rückschlüsse auf die Eigenschaften aufgetragener Oberflächenschichten gezogen werden können.

Streng genommen ist es allerdings notwendig, die Δ- und ψ-Werte der Spiegel in schichtfreiem Zustand festzustellen; dies ist aber mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da eine völlig schichtfreie Oberfläche schwer zu erreichen ist. In unserem Falle ist es jedoch notwendig anzunehmen, dass die von vornherein vorhandene Schicht verhältnismässig dünn war, zumal bei der Herstellung der Spiegel besondere Vorsichtsmassregeln getroffen worden sind, um Polierschichten und dickeren Oxydschichten zu entgehen. Sie dürfte z. B. mit der „luftpassiven" Oxydschicht identisch sein, welche nach den Untersuchungen von Freundlich, Patscheke und Zocher (loc. cit.) an vakuumhergestellten Eisenspiegeln etwa die Durchschnittsdicke von 10 Å besitzt. Beim Eintauchen in die Lösung fand auch keine wesentliche Verdickung dieser Schicht statt, denn die dabei auftretenden Änderungen der Δ- und ψ-Werte entsprach weitgehend der optischen Wirkung des neuen umgebenden Mediums[1]). Da nun endlich die durch kathodische Polarisierung in alkalischer Lösung hervorgebrachten optischen Änderungen daraufhin zu deuten scheinen, dass die luftpassive Oxydschicht gewissermassen entfernt wird, begeht man sicherlich keinen bemerkbaren Fehler, wenn die Spiegeloberfläche nach derartiger Behandlung als schichtfrei betrachtet wird. In den

[1]) L. Tronstad (II), S. 202 ff.

Fällen dagegen, wo Verschlechterung der Oberfläche etwa infolge Verrostung auftrat, muss der grösste Δ-Wert bei den Berechnungen zugrunde gelegt werden; der Zustand, welcher den grössten Δ-Wert zeigt, stimmt nämlich mit dem schichtfreien am besten überein, zumal Gasschichten erfahrungsgemäss eine geringere Rolle spielten.

Nachdem die Δ- und ψ-Werte der „schichtfreien" Spiegeloberfläche festgelegt worden sind, können die bei erstmaliger Passivierung auftretenden optischen Änderungen unmittelbar zur Ermittelung der Eigenschaften der gebildeten Oberflächenschicht benutzt werden. In den allermeisten Fällen änderten sich dabei die Δ- und ψ-Werte um etwa $-6°$ bzw. $-30'$ und nach den Gleichungen entspricht dies der Bildung einer Schicht mit dem durchschnittlichen Brechungsindex n_1 etwa 3 und der durchschnittlichen Schichtdicke L etwa 30 Å[1]). Es ist vor allem zu bemerken, dass der Brechungsindex dieser Schicht mit demjenigen eines Eisenoxyds nach A. KUNDT[2]) und F. H. CONSTABLE[3]) verhältnismässig gut übereinstimmt und da ausserdem nach U. R. EVANS und J. STOCKDALE[4]) die von passivem Eisen abgetrennten dickeren Schichten tatsächlich aus Ferrioxyd bestehen, scheint die a priori gemachte Annahme, dass die gebildete Schicht aus Oxyd besteht, durchaus berechtigt. Dies gilt um so mehr, da die festgestellten Anodenpotentiale für die Bildung von Oxyden durchaus hinreichend sind. Es sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, dass die berechnete Schichtdicke weitgehend mit denjenigen Schichtdicken zusammenfallen, die im Falle von Mangan- oder Bleisuperoxydschichten an Platin nach den Messungen von K. SCHREBER[5]) und A. OBERBECH[6]) dem Platinblech ein Superoxydpotential erteilen würden. Schliesslich konnte mit Hilfe der aufgenommenen Stromdichte/Zeitkurven auch wahrscheinlich gemacht werden, dass die optisch ermittelte Schichtdicke richtig ist, zumal die durchgeschickte Strommenge (in Mikrocoulomb) annäherungsweise einer Oxydschichtdicke von etwa 30 Å entspricht.

Dies alles weist also daraufhin, dass bei Passivierung von Eisen gleichzeitig eine oxydische Schicht gebildet wird. Um diese

[1]) Eine ins einzelne gehende Berechnung der Schichteigenschaften nach verschiedenen elektrochemischen Behandlungen findet man bei L. TRONSTAD (II), S. 206ff. [2]) A. KUNDT, Wied. Ann. **34**, 484. 1888. [3]) F. H. CONSTABLE, Pr. Roy. Soc. (A) **117**, 376. 1928. [4]) U. R. EVANS und J. STOCKDALE, J. chem. Soc. London **1929**, 2651. [5]) K. SCHREBER, Wied. Ann. **36**, 662. 1889. [6]) A. OBERBECH, Wied. Ann. **42**, 193. 1891.

Schicht für das Eintreten der Passivität verantwortlich zu machen, braucht man lediglich anzunehmen, dass sie dicht ist; dies heisst ferner, dass sie gegenüber den angreifenden Ionen der Lösung weitgehend undurchlässig ist. Eine solche Annahme ist nicht willkürlich, denn nach den Ergebnissen von N. B. PILLING und R. L. BEDWORTH[1]) kann Passivität (gegen Luftsauerstoff) bloss an derartigen Metallen nachgewiesen werden, wo das Volumen des entstandenen Oxyds grösser als das Volumen des verbrauchten Metalls ist; in dieser Weise können nämlich keinerlei Löcher oder Hohlräume in der Schicht entstehen[2]). Diese Ergebnisse scheinen übrigens zu der Vermutung Anlass zu geben, dass die passivierende Oxydhaut weitgehend durch unmittelbare Oxydation der Metalloberfläche entsteht.

Weshalb gerade eine Oxydschicht mit einer Durchschnittsdicke von etwa 30 Å ausreicht, um dem Eisen Passivität beizubringen, ist eine für die Passivität sehr wichtige Frage. Da die Spiegeloberfläche keineswegs einer idealen Ebene entspricht, sondern im Verhältnis zu molekularen Dimensionen infolge Schleif- und Polierrissen als beträchtlich aufgerauht zu betrachten ist, könnte vielleicht eine monomolekulare passivierende Schicht angenommen werden, dass sie aber bei makroskopischer Betrachtung infolge der rauhen Unterlage im Durchschnitt scheinbar als eine multimolekulare Schicht wirkt[3]). Zur Berechtigung einer derartigen Auffassung könnte die Tatsache angeführt werden, dass die an grobgeschliffenen Metallen von U. R. EVANS und Mitarbeitern isolierten passivierenden Schichten eine grössere Durchschnittsdicke besitzen, als die hier an polierten Metallen ermittelten. Es gibt allerdings mehrere Tatsachen, die sich mit der Annahme einer monomolekularen passivierenden Schicht schwer vereinen lassen. Z. B. hätte die mit einer monomolekularen Schicht bedeckte metallische Unterlage Risse oder Poren ganz ungewöhnlicher Form und Anzahl besitzen müssen, um eine Schicht mit der fünf- bis zehnfachen Durchschnittsdicke ergeben zu können. Dies gilt um so mehr, da nach den Untersuchungen von FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER (loc. cit.) an den ultramikroskopisch sehr rauhen „Eisen-

[1]) N. B. PILLING und R. L. BEDWORTH, Chem.met. Eng. **27**, 72. 1922. J. Inst. Met. **29**, 529. 1923. [2]) Dass die optischen Eigenschaften der Spiegel bei andauernder Behandlung nicht geändert wurden, ist auch ein Zeichen, dass die Schicht undurchlässig war; in dieser Richtung hin weist ausserdem der Umstand, dass eine erhöhte Stromdichte keinen besonderen Einfluss auf die optischen Änderungen ausübte. [3]) Vgl. hierzu U. R. EVANS, J. Inst. Met. **46**, 7. 1931. Ferner F. P. BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 446. 1929.

carbonylspiegeln", die „luftpassive" Schicht bloss die Durchschnittsdicke von etwa 10 Å besitzt; diese Schicht, welche zum mindesten „monomolekular" sein muss, um überhaupt eine Wirkung haben zu können, ist also etwa dreimal so dünn als die während elektrochemischer Passivierung gebildete. Ferner zeigen die Messungen von REESER (loc. cit.) an Quecksilber, das wohl als vollkommen eben (abgesehen von der Schwingungsamplitude der Atomen) angesehen werden muss, dass die von Luftsauerstoff gebildete Schicht sogar eine Durchschnittsdicke etwa 20 Å besitzt. Dies alles weist unseres Erachtens dahin, dass die elektrochemische Passivität nicht auf einer Absättigung der Restvalenzen durch Sauerstoff beruht, sondern vielmehr auf eine „Abdichtung" der äussersten Gitterebenen zurückzuführen ist. — Es wird aber beabsichtigt, diese Frage im einzelnen später zu behandeln, nachdem unter anderem die Zuverlässigkeit der benutzten Gleichungen an definierten Schichten näher geprüft worden ist.

Was eigentlich bei Aktivierung der passiven Spiegel passiert, kann auch einigermassen aus den optischen Ergebnissen erschlossen werden. Da die optischen Änderungen dabei zum Teil rückgängig gemacht werden, muss mindestens eine teilweise Entfernung der Schicht, wahrscheinlich infolge eines mikroskopischen Platzens und nachträglicher Auflösung oder Reduktion erfolgen. Wie man sich diesen Vorgang etwa vorstellen kann, ist unter anderen vom Verfasser früher auseinandergestellt worden[1]). Jedoch muss man bei kathodischer Behandlung unter Umständen auch mit einer Bildung von lockerem Hydroxyd oder basischen Salzen rechnen, zumal die Flüssigkeit sauerstoffhaltig war (vgl. hierzu S. 382). In diesem Zusammenhang sei ausserdem erwähnt, dass die optischen Änderungen durch anodische Polarisierung geringer Stromdichte in Übereinstimmung mit dem früher gefundenen Ergebnisse vollständig rückgängig gemacht werden konnten. Dieser Umstand beruht sicherlich auf einer vollständigen Entfernung der oxydischen Oberflächenschicht, wobei die Haut von unten losgefressen wurde.

Bei wiederholter Passivierung stellten sich optische Änderungen heraus, welche wiederum mit der Bildung einer passivierenden Oxydschicht zusammenhängen. Im allgemeinen bedingt allerdings das insgesamt vorhandene Oxyd (passivierende Schicht und das schon vorher

[1]) Vgl. hierzu L. TRONSTAD (I) und (II).

vorhandene nichtentfernte Oxyd) eine grössere Durchschnittsdicke als bei der erstmaligen Passivierung (die Änderung der Δ-Werte grösser). Die vergrösserte Durchschnittsdicke kann nicht etwa auf eine Zunahme der Rauhigkeit der Oberfläche zurückgeführt werden, zumal in neutralen Lösungen, wo sich die Rauhigkeit infolge Anätzung besonders stark geltend machen sollte, die passivierende Schicht bei sämtlichen Passivierungen den Δ-Werten nach dieselbe Durchschnittsdicke besass. Durch Aktivieren erfolgte natürlich von neuem eine teilweise Entfernung der Schicht, und zwar in der Weise, dass immer mehr nichtentferntes Oxyd zurückblieb. Dieses Spiel konnte beliebig oft wiederholt werden, so dass z. B. durch dreimalige Aktivierung und Passivierung in alkalischen Lösungen die Schicht schliesslich bei schräger Beleuchtung durch Interferenzfarben sichtbar wurde (die berechnete Schichtdicke etwa 100 Å)[1]. Dass bei diesen Umpolarisierungen eine kataphoretische Bewegung der Schicht mitspielte, ist auch nicht ausgeschlossen.

Nun könnte man vielleicht behaupten, dass die Anätzung der Spiegel sowie eine Wasserstoffaufnahme ins Metallgitter auch zu berücksichtigen wäre. Es lassen sich aber mehrere Gründe dafür anführen, dass die damit verknüpften optischen Änderungen verhältnismässig gering sein müssen, so dass sie im Vergleich zu den von oxydischen Schichten hervorgebrachten ohne weiteres zu vernachlässigen sind. Ebenso konnten für die von W. J. Müller und J. Königsberger (loc. cit.) früher gemachten Annahmen, dass kathodisch eine Natrium/Eisenlegierung entsteht, keine Anhaltspunkte gebracht werden; vielmehr gehen die optischen Tatsachen dahin, dass dies nicht stichhaltig ist[2].

Um der etwaigen Auffassung zu begegnen, dass die im passiven Zustand festgestellten optischen Eigenschaften der Spiegel im Sinne der Metallumwandlungstheorie als die des „Ferrieisens" zu deuten wären, sei folgendes angeführt. Zunächst wäre es merkwürdig, dass die optischen Eigenschaften des „Ferrieisens" gerade die Eigenschaften des mit Oxyd bedeckten Eisens entsprechen. Ferner wäre es schwer zu verstehen, weshalb bei Aktivierung in alkalischen Lösungen der

[1]) Dies stimmt unter anderen mit den Ergebnissen von A. J. Allmand und R. H. D. Barklie (Trans. Farad. Soc. **22**, 34. 1926) überein. Die Interferenzfarben wurden dort mittels Wechselstrom hervorgebracht. U. R. Evans hat meine Aufmerksamkeit freundlichst auf diese Arbeit gelenkt. [2]) Einzelheiten sind in L. Tronstad (II), S. 220 gebracht.

optische Anfangszustand nicht einfach wiederhergestellt würde, und weshalb man während der wiederholten Passivierungen nicht immer wieder die für den passiven Zustand charakteristischen Δ- und ψ-Werte erreichte. Eine Anätzung kann nämlich für die immer abnehmenden Δ-Werte bei wiederholten Passivierungen nicht verantwortlich gemacht werden. Man kann dies auch nicht dadurch erklären, dass die optische Änderung bei Passivierung auf eine gleichzeitige Wirkung der nichtentfernten Bedeckungsschicht und des passiven „Ferrieisens" beruht. In diesem Falle wäre es nämlich unverständlich, weshalb man in neutralen und sauren Lösungen dieselben Änderungen wie in alkalischen findet, wobei in derartigen Lösungen nach Erreichung der Passivität eine weitgehende Auflösung der oxydischen Bedeckungsschicht stattfinden würde.

Mittels ähnlicher Überlegungen lässt sich zeigen, dass die optischen Ergebnisse auch nicht im Sinne der „Sauerstofftheorie" der Passivität liegen; um die optischen Änderungen zu erklären, müsste man nämlich in diesem Falle der Sauerstoffschicht besondere höchst unwahrscheinliche Eigenschaften zuschreiben[1]).

Aus obigem versteht man also, dass mittels polarisationsoptischen Messungen wertvolle Rückschlüsse hinsichtlich der Passivität der Metalle gezogen werden können. Man kann so nicht bloss die Bildung von Oberflächenschichten bei Passivierung der Metalle nachweisen, sondern auch die optischen Eigenschaften der Schichten angeben. Ausserdem lassen sich mittels dieser optischen Methode auch die durch verschiedene elektrochemische Behandlungen hervorgebrachten Änderungen der schichtbedeckten Metalle verfolgen, vorausgesetzt aber, dass sie nicht zu schnell stattfinden. Somit können wir nicht der von MÜLLER und MACHU (loc. cit.) vertretenen Ansicht völlig zustimmen, nämlich, dass die hier benutzte Methode wohl zum Nachweis passivierenden Schichten ausreicht, nicht aber einen Einblick in den Mechanismus der Bedeckung gestattet.

[1]) Die oben angeführten optischen Ergebnisse stehen auch im Widerspruch zu der von W. J. MÜLLER und Mitarbeitern früher vertretenen Auffassung hinsichtlich der Passivität der Metalle (loc. cit.). Diese Auffassung ging bekanntlich dahin, dass zunächst eine Bedeckung mit irgendwelchen schwerlöslichen Verbindungen (Salz, Oxyd usw.) erfolgte (Bedeckungspassivität), dann aber in gewissen Fällen eben infolge dieser Bedeckung eine Veränderung der Metalle selbst, die mit der Wiederauflösung der Bedeckungsschicht zu dem Zustand chemischer Passivität führte. Die hier erzielten Ergebnisse weisen aber darauf hin, dass eine bei Passivierung gebildete Schicht bei andauernder anodischer Behandlung bestehen bleibt.

Zusammenfassung.

1. Die an elektrochemisch aktivierten und passivierten Eisen- und Nickelspiegel früher ausgeführten optischen Messungen sind an verschiedenen Eisen- und Kohlenstoffstählen sowie an rostsicheren Stählen in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen weitergeführt worden. Diesmal wurden ausserdem die Einzelpotentiale gemessen und bei der Herstellung der Spiegel wurde Rücksicht auf die Erzeugung von möglichst schichtfreien Oberflächen gelegt.

2. Beim erstmaligen Passivieren traten in allen Fällen sowohl an homogenen als an heterogenen Spiegeln, gleichzeitig optische Änderungen ein. Mittels der verallgemeinerten DRUDEschen Gleichungen liess sich durch Rechnung herausstellen, dass diese Änderungen der Bildung einer Oberflächenschicht mit der durchschnittlichen Dicke von etwa 30 Å und mit dem durchschnittlichen Brechungsindex von 3·0 entsprechen. Da der Brechungsindex also weitgehend mit dem eines Oxydes übereinstimmte, liegt dies im Sinne der Oxydhauttheorie der Passivität.

3. Beim Aktivieren liessen sich sofort die bei Passivierung entstandenen Schichten je nach der Zusammensetzung der Lösung und der Spiegel mehr oder weniger vollständig entfernen. Jedoch bildeten sich bei andauernder Behandlung unter Umständen lockere oxydische Oberflächenschichten (Verrostung).

4. Die Wirkung der Heterogenität der Spiegel schien dahin zu gehen, dass unter sonst gleichen Bedingungen höhere Stromdichten erforderlich waren, um Passivität hervorzubringen. An heterogenen Spiegeln liessen sich ausserdem die bei Passivierung hervorgebrachten optischen Änderungen durch Aktivieren nicht so vollständig rückgängig machen als an den homogenen, indem die Oxydhaut an den Zementit- oder Doppelcarbidkörnern zurückblieb.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist in Metallografiska Institutet, Stockholm, ausgeführt worden, dessen Leiter, Herrn Prof. C. BENEDICKS, ich für freundliche Hilfe und Unterstützung auch an dieser Stelle herzlichst danken möchte. Herrn U. R. EVANS M. A. möchte ich auch für Interesse und wertvolle Ratschläge meinen besonderen Dank aussprechen. Fondet „Nationalgaven til CHR. MICHELSEN“ sowie Den Tekniske Höiskoles Fond bin ich für Geldmittel zu grossem Dank verpflichtet.

Cambridge, Oktober 1931.

Affinität und Wärmetönung der Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Von

Werner Hiltner.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 11. 31.)

Zur Bestimmung der Affinität der Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen wird versucht, das Oxydations-Reduktionspotential von ungesättigter-gesättigter Verbindung zu messen. Zum Vergleich mit den gemessenen Potentialen werden die Wärmetönungen der Hydrierungsreaktion aus den experimentell bestimmten Verbrennungswärmen berechnet. Die erhaltenen Resultate werden diskutiert.

Um den Einfluss von Substituenten auf die Eigenschaften einer Molekel zu ermitteln, ist die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung schon oft Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Durch ihre Eigenschaft, andere Atome — in erster Linie Sauerstoff, Wasserstoff und Halogen — anzulagern, schien sie besonders geeignet, den Einfluss der Substitution im Molekül durch die mit der Substitution verbundene Änderung der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung zu untersuchen. Ein grosser Teil dieser Arbeiten[1]) gehört eigentlich in das Gebiet der Reaktionskinetik, und infolge des komplizierten Charakters der meisten reaktionskinetischen Vorgänge können diese Untersuchungen kein klares Bild von den mit der Substitution verbundenen energetischen Veränderungen der Molekel wiedergeben. Es muss auch beachtet werden, dass die Geschwindigkeit der Anlagerung von Wasserstoff und Brom durch katalytische Einflüsse verschiedener Herkunft stark beeinflusst werden kann. Immerhin konnte in einigen Fällen der Einfluss verschiedener Substituenten qualitativ erkannt werden.

Es liegen jedoch auch Versuche vor, diesen Einfluss quantitativ zu messen[2]). Zusammenfassend lässt sich nach den Ergebnissen dieser

[1]) H. Bauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3317. 1904. **40**, 924. 1907. J. pr. Ch. (2) **72**, 201. 1905. H. Meerwein, J. pr. Ch. (2) **113**, 9. 1926. [2]) Vgl. A. Dadieu, Z. Elektrochem. **35**, 283. 1929.

Arbeiten sagen, dass es nicht möglich ist, eine Reihenfolge der Substituenten nach ihrem Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit des Moleküls in allgemein gültiger Form aufzustellen. Die Grösse der Wirkung ändert sich mit der Stellung im Molekül, mit den vorhandenen Nachbargruppen und mit der Natur des Grundmoleküls.

Demgegenüber kann man jedoch erwarten, dass sich der Einfluss verschiedener Substituenten in der Grösse der Affinität verschiedenartig substituierter Molekeln zu einer gegebenen anderen Molekel quantitativ wiederspiegeln muss, z. B. in der Affinität verschiedenartig substituierter Äthylenderivate zum Wasserstoff. Es ist daher versucht worden, die Affinität der Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen auf elektrischem Wege zu bestimmen.

Experimenteller Teil.

Für die Versuche wurden die Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylester der trans-Zimt- und -Crotonsäure sowie die entsprechenden hydrierten Verbindungen gewählt, um zunächst das Verhalten der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bei den elektrischen Affinitätsmessungen an mehreren Verbindungen kennenzulernen, und um weiterhin nach Möglichkeit einmal den Einfluss von solchen Gruppen zu untersuchen, die der Doppelbindung nicht direkt benachbart sind, also die Alkoholgruppen, und dann, um den Einfluss der CH_3-Gruppe als Vertreter eines „elektropositiven" gegenüber der Phenylgruppe als Vertreter eines „elektronegativen" Substituenten festzustellen. Die Ester wurden sämtlich nach einer Vorschrift von Emil Fischer und Arthur Speier[1]) aus den Komponenten dargestellt und durch viermaliges Destillieren im Vakuum gereinigt. Vor- und Nachlauf wurden jedesmal verworfen.

Für die Affinitätsmessungen nach elektrischen Methoden sind zwei Wege möglich:

1. Man kombiniert die fragliche Reaktion zu einem galvanischen Element und bestimmt seine EMK.

2. Man ermittelt aus der Stromspannungskurve die Zersetzungsspannung oder das Ruhepotential, d. h. das Potential bei der Stromstärke $i=0$.

Beide Methoden wurden angewendet.

---

[1]) E. Fischer und A. Speier, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 3254. 1895.

Bestimmung der Oxydations-Reduktionspotentiale mit Hilfe eines galvanischen Elements.

Die Messeinrichtung war nach dem Kompensationsverfahren geschaltet. Da die Empfindlichkeit des Kapillarelektrometers nicht ausreichte, wurde ein Röhrenverstärker als Nullinstrument verwendet (Fig. 1). Die Wirkungsweise dieses Röhrennullinstruments ist folgende: Die Primärwicklung eines Niederfrequenztransformators (N.T., 1 : 4) befindet sich an der Stelle des Stromkreises, wo sonst ein gewöhnliches Nullinstrument eingeschaltet ist. Öffnet oder schliesst man diesen Stromkreis durch einen Unterbrecher (T), dann entsteht — solange in diesem Stromkreis noch ein Strom fliesst — in der Sekundärwicklung des Transformators ein Induktionsstrom, der an das Gitter einer Verstärkerröhre (z. B. RE 074 d) gelegt wird. Das Öffnen und

Fig. 1.

Schliessen wird dann in einem im Anodenstromkreis liegenden Telephon als Knacken sehr deutlich und laut wahrnehmbar. Das Minimum der Lautstärke ist sehr scharf, und nach vollständiger Kompensation tritt vollkommene Ruhe ein[1]).

Als Elektrode diente ein mit Palladiumschwarz überzogener Platindraht, da am Palladiumschwarz die aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung glatt hydriert wird, während die Kerndoppelbindung wie auch Carbonyl- und Carboxylgruppen unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen werden.

Gemessen wurde gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Der elektrolytische Stromschlüssel war gesättigte Kaliumchloridlösung. Der Heber war an seinen Enden durch Filtrierpapierstopfen verschlossen.

[1]) Um das Fliessen starker Ströme vor der Kompensation zu vermeiden, wurden später bei ähnlichen Messungen in den Kompensationskreis Kondensatoren eingeschaltet. Vgl. W. Hiltner, Ch. Ztg. (erscheint demnächst).

Die Messungen wurden jedesmal mit äquimolekularen Lösungen der Reaktionspartner (gesättigte und ungesättigte Verbindung) in äthylalkoholischer Schwefelsäure (5 mol. Schwefelsäure wurde mit 95 % igem Äthylalkohol im Verhältnis 1 : 10 verdünnt) angestellt. Der p_H des Lösungsmittels wurde mit Hilfe der Wasserstoffelektrode ermittelt.

Die Einstellungsgeschwindigkeit der Oxydations-Reduktionspotentiale bei der Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ist so ausserordentlich gering, dass selbst nach mehreren Tagen noch ganz willkürliche Werte gemessen werden. Diese, bei Oxydations-Reduktionspotentialen häufig zu beobachtende Erscheinung kann ihren Grund in der in der Elektrode gelösten Luft haben. Es gelingt auch durch mechanisches Rühren oder durch Rühren mit Hilfe indifferenter Gase, die Einstellungsgeschwindigkeit bedeutend zu vergrössern[2]). Diesbezügliche Versuche hatten jedoch bei den Zimtsäure- und Crotonsäureestern keinen Erfolg.

Das Zustandekommen eines Oxydations-Reduktionspotentials kann nun so erklärt werden[1]), dass der Elektrode eine bestimmte Beladung mit Wasserstoff oder Sauerstoff erteilt wird. Es ergeben sich dann Wasserstoff- oder Sauerstoffelektroden mit einem dementsprechenden Lösungsdruck. Bei der Hydrierungsreaktion von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ist dieser Vorgang nur in der Weise möglich, dass die hydrierte Verbindung solange dehydriert wird, bis der Wasserstoffdruck der Elektrode einen bestimmten Betrag erreicht hat oder, wenn bereits Wasserstoff in der Elektrode vorhanden war, so dass seine Konzentration bis zu dem gleichen Betrag des Wasserstoffdruckes vermindert wird. Soll die Elektrode reversibel arbeiten, so muss bei einer erzwungenen kleinen Potentialänderung entweder Wasserstoff sich an der Elektrode abscheiden oder aus der Elektrode verschwinden, also Hydrierung oder Dehydrierung stattfinden. Es ist durchaus nicht notwendig, dass alle Vorgänge im Elektrodenraum Ionenreaktionen sind. Erforderlich ist vielmehr nur, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Falle genügend gross ist. Es wäre möglich, dass der Vorgang im Elektrodenraum in zwei Teilvorgängen so verläuft, dass, solange die Elektrode ein Potential besitzt, welches negativer als das Gleichgewichtspotential ist, Wasserstoffionen entladen werden und der abgeschiedene Wasserstoff mit der Doppel-

[1]) Peters, Z. physikal. Ch. **26**, 193. 1898. [2]) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 847 bis 884.

bindung weiterreagiert. Wird das Potential hingegen positiver als das Gleichgewichtspotential, so geht in gleicher Weise wie bei einer gewöhnlichen Wasserstoffelektrode Wasserstoff in Lösung, und dieser muss durch Dehydrierung der gesättigten Verbindung wieder ersetzt werden. Verschiebung zu negativerem Potential führt also zur Hydrierung, Verschiebung zu positiverem Potential zur Dehydrierung. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei beiden Vorgängen gross genug, so muss die Elektrode reversibel arbeiten.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass der Vorgang der Dehydrierung selbst am Palladium so langsam erfolgt, dass zur Einstellung des Gleichgewichts sehr viel Zeit benötigt wird. Die Dehydrierung ist ja bei einer von Wasserstoff freien Elektrode der zur Einstellung des Gleichgewichtspotentials zunächst erforderliche Vorgang. Verläuft demgegenüber die Hydrierung relativ schnell, so konnte erwartet werden, dass durch eine vorhergehende künstliche Beladung der Elektrode mit Wasserstoff die Einstellung eines wenigstens annähernd genauen Gleichgewichtspotentials in kürzerer Zeit erreicht werden würde.

Nach einigen Vorversuchen, bei denen die Elektrode kathodisch polarisiert worden war, wurde der Palladiumelektrode ausserhalb der Versuchslösung elektrolytisch eine Beladung mit Wasserstoff erteilt, und dann die Elektrode 6 Stunden lang in eine der zu untersuchenden Lösung gleiche gebracht. Hierauf kam sie in die Versuchslösung selbst. Die Elektrodengefässe waren durch Gummistopfen gegen die atmosphärische Luft abgeschlossen, die Luft selbst war vorher durch reinen Stickstoff verdrängt worden. Um die Brückenstellung bei der Messung möglichst in der Mitte zu haben, wurde ein WESTON-Normalelement der Kette entgegengeschaltet. Die Lösungen selbst waren $^1/_5$ mol. Das Element befand sich in einem Thermostaten von 25° C. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die nach 24 Stunden erhaltenen Werte änderten sich auch im Laufe mehrerer Tage nicht mehr.

Bei diesen Messungen machten sich Polarisationserscheinungen sehr störend bemerkbar. In der Nähe des Nullpunktes genügte mehrmaliges Schliessen des Stromes, um das Knacken im Telephon des Nullinstruments vollständig zum Verschwinden zu bringen. Die Elektrode hatte sich dann soweit polarisiert, dass Kompensation eintrat. Es war daher notwendig, nach einiger Zeit nachzuprüfen, ob die Kompensation an der richtigen Stelle eingetreten und somit der wahre

Tabelle 1. Oxydations-Reduktionspotentiale.

Crotonsäure-/Buttersäure-äthylester	0·620 ± 0·022 Volt
n-Propylester	0·631 ± 0·001 „
n-Butylester	0·644 ± 0·001 „
Zimtsäure-/Hydrozimtsäure-äthylester	0·644 ± 0·003 Volt
n-Propylester	0·652 ± 0·007 „
n-Butylester	0·654 ± 0·006 „

Nullpunkt richtig ermittelt worden war. Die Genauigkeit dieser Messungen konnte daher nur eine beschränkte sein. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, den Temperaturkoeffizienten des Elements zu ermitteln. Die Schlusswerte waren auch nicht immer reproduzierbar, eine Erscheinung, auf die am Schluss dieser Arbeit noch näher eingegangen werden wird.

Bestimmung der Oxydations-Reduktionspotentiale mit Hilfe der Stromspannungskurve.

Man sollte nach dem Auftreten einer so starken Polarisation erwarten, dass die Methode der Ruhepotentialbestimmung mit Hilfe einer Stromspannungskurve im vorliegenden Falle völlig ungeeignet wäre. Und in der Tat zeigen die Stromspannungskurven den typischen Verlauf der Polarisation, wobei natürlich auf ein Ruhepotential nicht geschlossen werden kann (Tabelle 2 und Fig. 2). Der Vorteil dieser Methode besteht jedoch darin, dass die Messelektrode niemals positiver sein kann als dem Ruhepotential entspricht, da sie stets als Kathode geschaltet ist. Es wäre ja auch denkbar, dass der Verlauf der Stromspannungskurve sich ändern würde, wenn man nur ausserordentlich geringe Stromstärken anwendet. Es gelang auch beim Übergang zu

Tabelle 2. Crotonsäure-/Buttersäure-butylester ($^1/_5$ mol.).

Milliampere	Volt gegen Normalwasserstoffelektrode
12	— 0·138
9	— 0·131
6	— 0·124
3	— 0·115
2	— 0·110
1	— 0·100
0·5	— 0·086

Stromstärken von der Grössenordnung 10^{-6} Amp., das Kathodenpotential weiter nach der positiven Seite zu verschieben. Aber auch diese Kurven zeigen in ihrem Verlauf die Polarisation an (Tabelle 3).

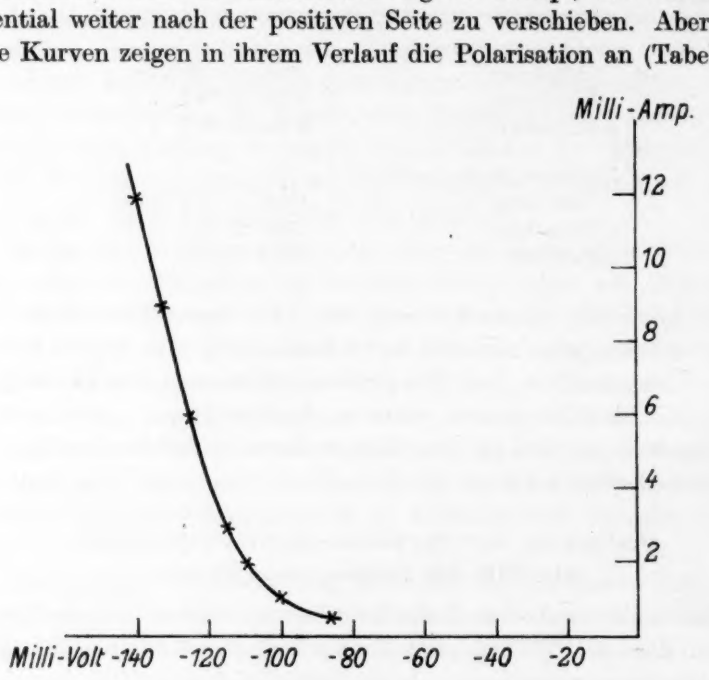


Fig. 2.

Tabelle 3. Crotonsäure-/Buttersäure-äthylester ($^1/_5$ mol.).

10^{-6} Ampere	Volt gegen Normalwasserstoffelektrode
42	+ 0·143
30	+ 0·149
20	+ 0·158
9	+ 0·180
6	+ 0·192

Die Messungen wurden daher bei noch kleineren Stromstärken fortgesetzt, indem in den Stromkreis Widerstände von 10^6 bis 10^7 Ohm gelegt wurden. Als Stromquelle diente ein 2-Volt-Akkumulator.

Die Kathode war ein palladiniertes Platinblech von etwa 2 cm² Oberfläche. Bei den Messungen wurde jedesmals mit der grössten Stromstärke begonnen und nach den Angaben von A. Dadieu[1])

[1]) A. Dadieu, Monatsh. Ch. **47**, 497. 1926.

„heruntergemessen". Zur Vermeidung von Konzentrationspolarisation wurde mit reinem Stickstoff gerührt. Die Lösungen waren $^1/_5$ mol. Das Elektrodengefäss ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Um die Diffusion vom Anodenraum zum Kathodenraum zu vermindern, war das Verbindungsstück mit einem Pfropfen Glaswolle fest verstopft. Die Kathode war mit einer gesättigten Kalomelelektrode zu einem galvanischen Element kombiniert, wobei der Heber dicht an die Kathode herangeführt wurde. Die EMK wurde nach dem Kompensationsverfahren mit dem beschriebenen Röhrenverstärker als Nullinstrument gemessen. Gearbeitet wurde in einem

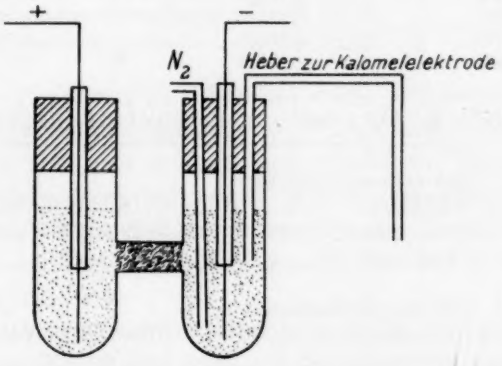


Fig. 3.

Thermostaten von 25° C. Um eine vielleicht mögliche Beeinträchtigung der Wirksamkeit des Palladiums als Katalysator durch die Gegenwart von Schwefelsäure zu vermeiden, wurde dem Lösungsmittel an Stelle von Schwefelsäure Essigsäure als Elektrolyt zugesetzt.

Merkwürdigerweise machte sich eine geringe Polarisation selbst bei der geringsten Stromstärke bemerkbar, die auch dann nicht verschwand, als mit der Spannung noch unter 2 Volt heruntergegangen wurde (Tabelle 4). Der Strom wurde schliesslich ganz ausgeschaltet, worauf das Potential noch etwas sank. Nach 12 bis 16 Stunden Ruhezeit der Elektrode wurde nochmals ein schwacher Strom hindurchgeschickt. Nach etwa 20 Minuten wurde der Strom wieder unterbrochen, jedoch wurde noch 15 Minuten länger mit Stickstoff gerührt. Dann wurde in Abständen von je 1 Stunde das Potential gemessen, und zwar wurde die Messung solange wiederholt, bis sich

auch nach mehrmaliger kurzer Polarisation das gleiche Potential immer wieder einstellte. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 4. Crotonsäure-/Buttersäure-propylester ($^1/_5$ mol.).

10^{-8} Ampere	Volt gegen Normalwasserstoffelektrode	Oxydations-Reduktionspotential
166·7	+ 0·326	+ 0·530
90·9	+ 0·360	+ 0·564
62·5	+ 0·377	+ 0·581
38·5	+ 0·398	+ 0·602
19·6	+ 0·426	+ 0·630
10·0	+ 0·446	+ 0·650
7·0	+ 0·456	+ 0·660
4·0	+ 0·462	+ 0·666

Tabelle 5. Oxydations-Reduktionspotentiale.

Crotonsäure-/Buttersäure-äthylester	0·716 ± 0·006 Volt
n-Propylester	0·659 ± 0·004 „
n-Butylester	0·671 ± 0·003 „
Zimtsäure-/Hydrozimtsäure-äthylester	0·656 ± 0·007 Volt
n-Propylester	0·686 ± 0·017 „
n-Butylester	0·720 ± 0·011 „

Wählt man das Elektrodenblech genügend gross, so lässt sich die Messung durchführen, ohne durch Polarisation gestört zu werden.

Es wurde weiterhin versucht, nach der letzten Methode den Temperaturkoeffizienten zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde das Oxydations-Reduktionspotential von Crotonsäure-Buttersäure-äthylester bei 0° und 25° C bestimmt. Die gefundenen Werte stimmten jedoch innerhalb der Fehlergrenze von ± 15 Millivolt überein.

Bestimmung der Verbrennungswärmen und Berechnung der Wärmetönungen.

Zum Vergleich mit den gemessenen Potentialen wurden die Wärmetönungen der Hydrierungsreaktionen aus den Verbrennungswärmen berechnet. Zur Bestimmung der Verbrennungswärmen diente die Mikroapparatur nach Roth. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 zusammengestellt worden.

Tabelle 6. Verbrennungswärmen
(konstantes Volumen, bezogen auf Benzoesäure = 6325 cal/g).

Crotonsäure-äthylester	754·6 ± 0·65	kcal/Mol
Crotonsäure-*n*-propylester	912 ± 1·3	„ „
Crotonsäure-*n*-butylester	1105 ± 1·2	„ „
Buttersäure-äthylester	822·9 ± 0·89	„ „
Buttersäure-*n*-propylester	978 ± 1·7	„ „
Buttersäure-*n*-butylester	1149 ± 1·4	„ „
Zimtsäure-äthylester	1364 ± 1·6	„ „
Zimtsäure-*n*-propylester	1513 ± 1·8	„ „
Zimtsäure-*n*-butylester	1652·5 ± 0·97	„ „
Hydrozimtsäure-äthylester	1405 ± 2	„ „
Hydrozimtsäure-*n*-propylester	1563 ± 2·4	„ „
Hydrozimtsäure-*n*-butylester	1703 ± 1·7	„ „

Da zum Vergleich mit den Affinitäten die Wärmetönungen der Hydrierung in Lösung herangezogen werden müssen, wäre die Verdampfungswärme noch mit in Rechnung zu stellen. Da jedoch nur die Differenzen hierbei eingehen, spielt diese Grösse wegen des relativ geringen Unterschieds der Verdampfungswärmen von gesättigter und ungesättigter Verbindung gegenüber dem Fehler der Verbrennungswärmen keine grosse Rolle.

Bei der Berechnung der Wärmetönungen wurde die Verbrennungswärme des molekularen Wasserstoffs mit 68·38 kcal/Mol angenommen. Danach berechnet sich z. B. die Wärmetönung der Reaktion:

$$\text{Zimtsäure-äthylester}_{(\text{flüssig})} + \text{Wasserstoff}_{(\text{gasf})} = \text{Hydrozimtsäure-äthylester}_{(\text{flüssig})} + U \text{ cal}$$

folgendermassen:

Verbrennungswärme	Zimtsäure-äthylester	1364 ± 1·6	kcal/Mol
„	Wasserstoff	68	„ „
		1432 ± 1·6	kcal
— Verbrennungswärme	Hydrozimtsäure-äthylester	1405 ± 2	kcal/Mol
	Wärmetönung U:	27 ± 3·6	kcal

Tabelle 7. Wärmetönungen der Hydrierung von

Zimtsäure-äthylester	27 ± 3·6 kcal
Zimtsäure-*n*-propylester	18 ± 4·2 „
Zimtsäure-*n*-butylester	17 ± 2·6 „
Crotonsäure-äthylester	0 ± 1·5 kcal
Crotonsäure-*n*-propylester	2 ± 3 „
Crotonsäure-*n*-butylester	24 ± 2·6

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Vergleicht man die im galvanischen Element gemessenen Oxydations-Reduktionspotentiale E_{galv} (Tabelle 1) mit den aus der Stromspannungskurve ermittelten Ruhepotentialen E_{Stsp} (Tabelle 5), so zeigt sich, dass $E_{Stsp} > E_{galv}$. Berücksichtigt man ferner, dass bei den Messungen im galvanischen Element die bei einzelnen Versuchen erreichten Potentiale noch hinter den im Durchschnitt gemessenen Werten für E_{galv} zurückblieben, so erscheint die Annahme berechtigt, dass die Hydrierungsreaktion an der Elektrode vorzeitig zum Stillstand gekommen ist. Diese Erscheinung ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mit kolloidalem Palladium der Katalysator nach einiger Zeit sehr häufig unwirksam wird. Der Grund dafür kann der sein, dass die „aktiven" Stellen des Katalysators von einer adsorbierten Schutzschicht bedeckt werden. Diese wird dann offenbar bei der Methode der Potentialmessung mit Hilfe der Stromspannungskurve durch den Polarisationswasserstoff wenigstens teilweise zerstört, so dass die Reaktion weiter gehen kann. Dadurch ergeben sich bei dieser Methode edlere Potentiale. Es ist natürlich möglich, dass auch die E_{Stsp}-Werte gegenüber den wirklichen noch zu klein sind, da die Wirksamkeit des Polarisationswasserstoffs bei den schliesslich sehr kleinen Polarisationsströmen nur noch gering sein wird.

Entsprechen nun die gemessenen Potentiale wirklich den Oxydations-Reduktionspotentialen von ungesättigter-gesättigter Verbindung, so muss sich aus ihnen die Affinität der Hydrierungsreaktion berechnen lassen. Nach der HELMHOLTZschen Gleichung besteht zwischen der Wärmetönung U, der Affinität und derem Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{dA}{dT}\right)$ die Beziehung:

$$U = A - T\frac{dA}{dT}.$$

Vergleicht man die aus den gemessenen Potentialen berechneten A-Werte (Tabelle 6) mit den Wärmetönungen U, so zeigt sich, dass die A-Werte in fast allen Fällen auch unter Berücksichtigung der Fehlergrenze grösser sind, als die U-Werte. Danach sollte $\frac{dA}{dT}$ positiv sein. Für den Fall Crotonsäure-Buttersäure-äthylester müsste demnach das Oxydations-Reduktionspotential bei 0° um 65 Millivolt kleiner

sein als bei 25° C. Ein derartiger Unterschied konnte jedoch experimentell innerhalb der Fehlergrenze von ±15 Millivolt nicht festgestellt werden.

Nun ist bei der Hydrierungsreaktion die Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoff dann erreicht, wenn in gleichen Zeiten die gleiche Menge Wasserstoff verschwindet, die durch Dehydrierung wieder frei wird. Verläuft daher die Hydrierung am Palladium relativ schnell, die Dehydrierung dagegen sehr träge, so kann sich das Gleichgewicht in der Richtung verschieben, die einer Verminderung der Konzentration an hydrierter Verbindung entspricht. Dies scheint bei den vorstehend beschriebenen Versuchen der Fall zu sein. Der „aktive" Bestandteil an hydrierter Verbindung ist also geringer als die Gesamtkonzentration. Daher tritt eine Verschiebung der Oxydations-Reduktionspotentiale nach positiveren Werten ein.

Es ist beabsichtigt, die Potentialmessungen so vorzunehmen, dass die Ester mit dem Elektrolyten nicht in Berührung kommen.

Tabelle 8.

	Aus den Potentialen berechnete *A*-Werte	Wärmetönung *U*
Crotonsäure-/Buttersäure-äthylester . .	33 ±0·27	0±1·5 kcal/Mol
n-Propylester	30·4±0·18	2±3 „ „
n-Butylester	31·0±0·14	24±2·6 „ „
Zimtsäure-/Hydrozimtsäure-äthylester	30·3±0·32	27±3·6 kcal/Mol
n-Propylester	31·6±0·78	18±4·2 „ „
n-Butylester	33·2±0·51	17±2·6 „ „

Zusammenfassung.

Es ist versucht worden, die Affinität der Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen auf elektrischem Wege zu bestimmen.

Die mit Hilfe eines galvanischen Elements und aus dem Verlauf der Stromspannungskurve ermittelten Oxydations-Reduktionspotentiale unterscheiden sich ihrem Werte nach voneinander. Die im galvanischen Element gemessenen Potentiale sind kleiner, als die aus der Stromspannungskurve ermittelten Ruhepotentiale. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in einer Bedeckung der Elektrode mit einer adsorbierten Schutzschicht zu suchen, wodurch die Reaktion im galvanischen Element vorzeitig zum Stillstand kommt.

Vergleicht man die aus den gemessenen Potentialen zu berechnende Affinität mit der Wärmetönung der Hydrierung, so findet man, dass die gemessenen Potentiale nicht der Affinität der Hydrierungsreaktion entsprechen können.

Das Zustandekommen der stärker positiven Potentiale wird diskutiert. Es wird angenommen, dass die Hydrierung an der Elektrode als Katalysator relativ schnell, die Dehydrierung hingegen so träge verläuft, dass der für die Lage des Gleichgewichts wirksame Bestandteil an hydrierter Verbindung geringer ist, als der Gesamtkonzentration an hydrierter Verbindung entspricht.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Walter Herz, den ich durch seinen frühen Tod inzwischen leider verloren habe, bin ich für sein ständiges Interesse an meiner Arbeit und für sein grosses persönliches Wohlwollen zu grossem Dank verpflichtet.

Ich danke ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die freundlichst zur Verfügung gestellte Mikroapparatur zur Bestimmung der Verbrennungswärmen.

Breslau, Chem. Institut d. Universität, Physikal.-chem. Abt.

Zur Frage nach den Refraktionsäquivalenten des Fluors.

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 17. 11. 31.)

Die Arbeit von SCHIEMANN über den refraktometrischen Wert des Fluors in organischen Verbindungen wird einer kritischen Prüfung unterzogen.

Die erste gründliche spektrochemische Untersuchung von fluorhaltigen organischen Verbindungen verdanken wir SWARTS[1]), doch hat dieser Forscher als Anhänger von EYKMAN davon abgesehen, bestimmte Atomrefraktionen für Fluor zu berechnen. Dies hat erst soeben SCHIEMANN[2]) getan, der hierfür in erster Linie das von ihm und seinen Mitarbeitern auf dem Gebiet der aromatischen Verbindungen gesammelte Material verwendete. So dankenswert diese Arbeit an sich ist, geben doch sowohl die Art ihrer Durchführung wie ihre Ergebnisse zu Einwänden Anlass, die im Interesse der Sache nicht unausgesprochen bleiben dürfen.

Dass die Atomrefraktionen der Elemente, selbst des Wasserstoffs, keine Konstanten im wahren Sinne des Wortes sind, wird allgemein anerkannt. Bei sachverständiger Auswahl des Materials lassen sich jedoch Werte ableiten, die so wenig schwanken, dass man die Mittelwerte für praktische Zwecke als die refraktometrischen Konstanten der einzelnen Elemente in ihren verschiedenen Bindungsarten betrachten und als solche benutzen kann. Um zu solchen Werten zu gelangen, darf man nur solche Verbindungen heranziehen, deren Moleküle frei von allen spektrochemisch wirksamen Besonderheiten sind, vor allem also frei von Konjugationen jeglicher Art; ein Grundsatz, der zuerst von EISENLOHR befolgt worden ist. Wieweit er sich praktisch streng durchführen lässt, soll hier nicht untersucht werden.

Aromatische Verbindungen gehören nicht zu diesen Substanzen. Zwar sind im Benzol die drei Doppelbindungen „neutralisiert", aber jeder Substituent stört dieses Verhältnis mehr oder weniger, so auch der Eintritt eines Halogenatoms, wenn auch die Wirkung der Halogene

[1]) SWARTS, J. Chim. physique **20**, 30. 1923. [2]) SCHIEMANN, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 397. 1931.

verhältnismässig schwach ist. Bei Biderivaten kommt ausserdem der wechselnde Einfluss der gegenseitigen Stellung hinzu. Noch bedenklicher ist die Heranziehung von Benzolderivaten, in deren Molekülen „aktive" Konjugationen vorhanden sind. Deren Einfluss macht sich zwar auch in den betreffenden Stammsubstanzen geltend, aber die Substitution eines Wasserstoffatoms in solchen Verbindungen verändert diese in wechselnder Weise, während die gleiche Substitution in einem aliphatischen Körper im allgemeinen eine gleichförmige Wirkung hat. Zum Teil können sich allerdings bei den Benzolderivaten die verschiedenen Einflüsse gegenseitig aufheben oder abschwächen, so dass man bei Untersuchung einer genügend grossen Zahl von Verbindungen schliesslich zu Werten für die Refraktionsäquivalente eines Elementes gelangen kann, die nicht allzu sehr von denen abweichen werden, die man aus einwandfreiem aliphatischen Material ableiten würde. Aber ein Moment der Unsicherheit kommt durch die Benutzung aromatischer Substanzen in die Bestimmung der Atomrefraktionen eines Elementes jedenfalls hinein.

Um dies an einem Beispiel klar zu machen, habe ich die Atomrefraktionen von Chlor in genau derselben Weise berechnet, wie es SCHIEMANN für Fluor getan hat[1]), d. h. es wurden von den Molrefraktionen der Chlorverbindungen, die den von SCHIEMANN benutzten Fluorderivaten entsprechen, die um die Äquivalente eines Wasserstoffatoms verminderten Molrefraktionen der Stammsubstanzen abgezogen. Der Raumersparnis halber werden in der folgenden Tabelle nur die so erhaltenen Werte der Refraktions- und Dispersionsäquivalente gegeben. Die Molrefraktionen der einzelnen Substanzen sind, soweit sie nicht am Schluss dieser Arbeit mitgeteilt werden, den Zitaten zu entnehmen; als Subtrahenden wurden die in SCHIEMANNS Tabelle angegebenen Werte benutzt. Zahlen, die aus Beobachtungen bei höherer Temperatur unter Anbringung der erforderlichen Temperaturkorrektur erhalten wurden, sind durch Kursivdruck gekennzeichnet.

Wie man sieht, schwanken die Einzelwerte recht beträchtlich, und es ist daher als ein glücklicher Zufall zu betrachten, dass der Mittelwert für r_α mit dem aus aliphatischen Substanzen gewonnenen (5·933) vortrefflich, der für r_D mit dem entsprechenden (5·967) wenigstens leidlich übereinstimmt. Bei anders gewähltem Material hätten

[1]) Siehe Tabelle 2 seiner Arbeit.

Tabelle 1. Atomrefraktionen von Chlor.

Aus		r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	Literatur
Chlorbenzol		5·97	6·01	0·13	Auwers und A. Frühling, Lieb. Ann. **422**, 165. 1921.
Dichlorbenzol	*o*-[1]	5·97	6·005	0·135	Ebenda
	m-	6·04	6·065	0·135	Ebenda
	p-	*6·20*	*6·225*	*0·145*	Ebenda
Chlortoluol	*o*-	5·91	5·95	0·12	Ebenda
	m-	5·89	5·93	0·12	Ebenda
Dichlorbenzol	*o*-[2]	5·97	6·00	0·14	Ebenda
Chlornitrobenzol	*o*-	*5·65*	*5·68*	*0·04*	Diese Arbeit
	m-	*5·93*	*5·98*	*0·12*	„ „
	p-	*6·38*	*6·47*	*0·33*	„ „
2, 4-Dichlornitrobenzol		*5·96*	*5·985*	*0·115*	„ „
Chloranilin	*m*-	6·19	6·23	0·10	Auwers und Kraul, Z. physikal. Ch. **116**, 459. 1925.
Chlorphenol	*o*-	6·07	6·22	0·16	Diese Arbeit
	m-	*6·11*	*6·18*	*0·19*	„ „
	p-	*5·93*	*6·03*	*0·18*	„ „
Chloranisol	*o*-	5·80	5·88	0·14	„ „
	m-	5·90	6·00	0·15	„ „
	p-	5·76	5·84	0·14	„ „
Chlorbenzoesäure-äthylester	*o*-	5·79	5·89	0·12	Auwers und A. Frühling, loc. cit. S. 167.
	m-	5·94	6·04	0·13	Ebenda
	p-	6·22	6·34	0·21	Ebenda
	Mittel:	**5·980**	**6·045**	**0·147**	

sich leicht grössere Unterschiede ergeben können. Für die Dispersion ist dies tatsächlich der Fall, denn der für $r_\beta - r_\alpha$ gefundene Wert ist um 37% höher als der Eisenlohrsche (0·107); es würden sich also bei seiner Benutzung für aliphatische Substanzen in deren Struktur nicht begründete starke Fehlbeträge des gefundenen Zerstreuungsvermögens gegenüber dem berechneten ergeben.

Neben diesem grundsätzlichen Einwand gegen das Verfahren zur Ableitung der Refraktionsäquivalente erheben sich Bedenken gegen einen Teil der von Schiemann und seinen Mitarbeitern erhaltenen Zahlenwerte. In der Regel steigen in einer Gruppe ortsisomerer Benzolderivate die spezifischen Exaltationen vom ortho- über das meta- zum para-Derivat an. Bei Körpern mit kleinen Exaltationen

[1]) Verglichen mit Benzol. [2]) Verglichen mit Chlorbenzol.

sind die Unterschiede naturgemäss weniger ausgeprägt und mitunter verwischt, dagegen treten sie bei Substanzen mit starken Exaltationen charakteristisch hervor[1]). Von dieser Regel weichen die SCHIEMANNschen Zahlen zum Teil in auffallender Weise ab. Zur Verdeutlichung

Tabelle 2. Molekularrefraktionen und -dispersionen aromatischer Chlor- und Fluorverbindungen.

Substanz		$E\Sigma_\alpha$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	Substanz		$E\Sigma_\alpha$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %
Dichlorbenzol	*o*-	−0·03	+10	Difluorbenzol	*o*-	+0·14	−4
	m-	+0·05	+11		*m*-	−0·04	−8
	p-	*+0·3*	*+16*		*p*-	−0·21	−7
Chlortoluol	*o*-	+0·09	+12	Fluortoluol	*o*-	−0·04	−4
	m-	+0·12	+11		*m*-	−0·04	±0
	p-	+0·23	+13		*p*-	+0·02	−13
Chlorphenol	*o*-	+0·24	+19	Fluorphenol	*o*-	+0·08	+6
	m-	*+0·2*	*+23*		*m*-	+0·04	+6
	p-	*+0·15*	*+22*		*p**-	*+0·04*	+10
Chloranisol	*o*-	+0·20	+21	Fluoranisol	*o*-	+0·25	+12
	m-	+0·27	+22		*m*-	+0·31	+14
	p-	+0·17	+21		*p*-	+0·14	+14
Chlorbenzaldehyd[2])	*o*-	+0·61	+40	Fluorbenzaldehyd	*o*-	+0·97	+29
	m-	+0·73	+41		*m*-	+0·79	+33
	p-	+1·30	+59		*p*-	+0·82	+35
Chlorbenzoesäure-äthylester	*o*-	+0·35	+22	Fluorbenzoesäure-äthylester	*o**-	+0·45	+10
	m-	+0·43	+23		*m**-	+0·44	+19
	p-	+0·58	+30		*p**-	+0·51	+13
Chlornitrobenzol	*o*-	*+0·3*	*+36*	Fluornitrobenzol	*o*-	+1·29	+70
	m-	*+0·5*	*+45*		*m*-	+0·53	+40
	p-	*+0·8*	*+67*		*p*-	+0·70	+48
Chloranilin[3])	*o*-	+0·60	+33	Fluoranilin	*o*-	+1·02	+25
	m-	+0·79	+31		*m*-	+0·66	+27
	p-	*+0·70*	*+41*		*p*-	+0·14	+42

[1]) Vgl. AUWERS, Lieb. Ann. **408**, 214. 1915. **419**, 99. 1919. AUWERS und A. FRÜHLING, Lieb. Ann. **422**, 168, 172. 1921. SWARTS, J. Chim. physique **20**, 58. 1923. [2]) AUWERS und A. FRÜHLING, Lieb. Ann. **422**, 172. 1921. [3]) AUWERS und KRAUL, Z. physikal. Ch. **116**, 439. 1925.

sind in der vorstehenden Tabelle die Werte für $E\Sigma_\alpha$ und $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ einer Reihe von Triaden aromatischer Chlor- und Fluorverbindungen einander gegenübergestellt. Zahlen, die aus Beobachtungen von SWARTS berechnet wurden, sind durch ein Sternchen gekennzeichnet.

Bei der Ähnlichkeit, die im allgemeinen zwischen Chlor und Fluor in spektrochemischer Hinsicht besteht, ist es unwahrscheinlich, dass der Eintritt von Fluor in die gleiche Stammsubstanz in manchen Fällen eine ganz andere Wirkung ausüben soll als der von Chlor. Auch ist bis jetzt niemals beobachtet worden, dass ein ortho-Derivat durch eine besonders hohe, eine para-Verbindung durch eine besonders niedrige Exaltation ausgezeichnet wäre. Es ist daher die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, dass trotz der aufgewandten Mühe einzelne der untersuchten Fluorverbindungen nicht in völlig reinem Zustand vorgelegen haben, oder bei den Bestimmungen hier und da ein Versehen untergelaufen ist. Jedenfalls wäre eine Nachprüfung der stärksten Abweichungen erwünscht.

Trotz dieser Unsicherheiten kann man den von SCHIEMANN vorgeschlagenen Äquivalenten, soweit sie sich auf die Refraktion beziehen, zustimmen, denn man gelangt zu ganz ähnlichen Werten, wenn man der Ableitung eine passende Auswahl des von SWARTS an aliphatischen Substanzen zusammengetragenen Materials zugrunde legt. Ausserdem hat SCHIEMANN die praktische Brauchbarkeit dieser Äquivalente in Tabelle 6 seiner Arbeit zur Genüge dargetan.

Nicht das Gleiche gilt jedoch für seine Dispersionsäquivalente. Während SWARTS gefunden hatte, dass die Atomdispersion des Fluors in aromatischen Verbindungen negativ sei, kommt SCHIEMANN für $r_\beta - r_\alpha$ zu dem positiven Wert 0·027. Nun ergeben sich aber für die in Tabelle 2 seiner Arbeit aufgeführten Substanzen der Reihe nach folgende Werte von $r_\beta - r_\alpha$:

− 0·02	(− 0·06)	+ 0·03	− 0·03	− 0·02
− 0·01	(− 0·09)	+ 0·02	± 0·00	− 0·09
− 0·03	+ 0·22	(− 0·08)	(− 0·06)	± 0·00
− 0·02	− 0·03	− 0·03	− 0·02	− 0·06
(− 0·03)				

Jener positive Wert kommt nur dadurch zustande, dass SCHIEMANN bei der Bildung des Mittelwertes von M_β die Verbindungen, zu denen die eingeklammerten Zahlen gehören, ausschliesst, während er sie bei der Berechnung von M_α mit berücksichtigt. Man muss jedoch, da es sich hier um den Mittelwert einer Differenz handelt, die

fraglichen Substanzen entweder beidemal weglassen oder beidemal berücksichtigen. Je nachdem man das eine oder das andere tut, ergibt sich für $r_\beta - r_\alpha$ der Wert $-0{\cdot}006$ oder $-0{\cdot}02$. Die Angabe von SWARTS wird somit bestätigt.

Unter der Annahme, dass die Dispersion des Fluors wie die des Chlors und Broms von $r_\beta - r_\alpha$ zu $r_\gamma - r_\alpha$ um etwa $0{\cdot}015$ steigen werde, setzt SCHIEMANN die Atomdispersion des Fluors für $r_\gamma - r_\alpha$ zu $0{\cdot}04$ an. Nun ist aber die Grundlage dieser Berechnung, der Wert $0{\cdot}027$ für $r_\beta - r_\alpha$, wie gezeigt, unrichtig, und überdies sprechen die SWARTSschen Beobachtungen an aromatischen Körpern gegen einen positiven Wert. Auch ist der Hinweis von SCHIEMANN auf die angebliche Übereinstimmung seines Wertes mit dem von SWARTS bei aliphatischen Substanzen gefundenen irrtümlich, denn in Wirklichkeit setzt SWARTS den Wert der Dispersion des Fluors in einfachen Fluoriden gleich Null[1]) und bezeichnet ihn bei einer anderen Gruppe „normaler" Fluorderivate ausdrücklich als negativ[2]).

Den besten Beweis dafür, dass die von ihm angenommenen Dispersionsäquivalente zu hoch sind, erbringt übrigens SCHIEMANN selber in Tabelle 6 seiner Arbeit, denn man findet dort, dass sich bei Benutzung jener Werte bei den aliphatischen und hydroaromatischen Substanzen strukturell gänzlich unbegründete starke Depressionen für $M_\beta - M_\alpha$ und $M_\gamma - M_\alpha$ ergeben.

Für die spektrochemische Praxis wird es bis auf weiteres genügen, wenn man als Refraktionsäquivalente die von SCHIEMANN vorgeschlagenen Zahlen annimmt und die Dispersionsäquivalente zu $-0{\cdot}01$ bis $-0{\cdot}02$ ansetzt. Doch wäre es erwünscht, wenn eine Nachprüfung der Werte vorgenommen würde, zu der zweckmässig Monofluorderivate einfacher Vertreter verschiedener aliphatischer Körpergruppen zu verwenden wären. Auch würde es der Einheitlichkeit dienen, wenn die Ableitung der Äquivalente nach dem gleichen Verfahren geschähe wie bei den übrigen Elementen und Gruppen.

Dass die genauere spektrochemische Erforschung der Verbindungen eines Elementes von der Eigenart des Fluors in mancher Hinsicht besonderes Interesse bieten würde, braucht kaum gesagt zu werden. Beispielsweise wäre festzustellen, welche Rolle das Fluor als **störender Substituent** spielt. Bisher liegt nur eine Bestimmungsreihe am **α-Fluorzimtsäuremethylester** von SWARTS[3]) vor, die hierfür

[1]) Loc. cit., S. 40. [2]) Loc. cit., S. 55. [3]) Loc. cit., S. 50.

Material erbringt und zugleich zu weiterer Forschung anregt, da ihr Ergebnis vorläufig abnorm erscheint. Ersetzt man nämlich im Zimtsäureäthylester das α-ständige Wasserstoffatom durch die nachstehend aufgeführten Substituenten, so erhält man für $E\Sigma_\alpha$ folgende Reihe:

Zimtsäureäthylester	+ 1·94
α-Methylderivat	+ 1·60
α-Äthylderivat	+ 1·33
α-Benzylderivat	+ 1·12
α-Chlorderivat	+ 1·56
α-Bromderivat	+ 1·20
α-Jodderivat	+ 0·94
α-Fluorzimtsäuremethylester . .	+ 0·69

Man sieht, wie mit Zunahme von Umfang und Schwere des Substituenten, mag es ein Kohlenwasserstoffrest oder ein Halogen sein, die Exaltation regelmässig sinkt. Nur das Fluorderivat bildet dazu einen überraschenden Gegensatz. Dass hier ein Methyl- an Stelle eines Äthylesters steht, ist ohne Bedeutung. Da der Ester eine gut kristallisierte Verbindung mit scharfem Schmelzpunkt ist, wird das untersuchte Präparat von einwandfreier Beschaffenheit gewesen sein. Es fragt sich also nur, ob vielleicht ein Beobachtungsfehler, etwa bei der Bestimmung der Dichte, vorgekommen ist, oder ob tatsächlich dem Fluor eine solche sehr bemerkenswerte optische Wirkung zukommt. Hoffentlich werden die auf diesem Gebiete tätigen Forscher den Sachverhalt bald aufklären.

Zum Schluss sei bei dieser Gelegenheit noch ein Wort zu der Kritik gestattet, die SWARTS an dem Gebrauch von konstanten Atomrefraktionen und anderen in der spektrochemischen Forschung üblich gewordenen Grössen geübt hat. Ich kann mich dabei im wesentlichen auf das beziehen, was ich aus ähnlichem Anlass bereits an anderer Stelle[1]) über das Verhältnis der LANDOLT-BRÜHLschen und der EYKMANschen Methode gesagt habe. Jedes der beiden Verfahren ist in seiner Art einseitig und kann Willkürlichkeiten nicht vermeiden. SWARTS tadelt es beispielsweise, wenn in Hydroxylverbindungen jeglicher Art für das Hydroxyl stets die gleichen Äquivalente angenommen werden, und sucht die Tatsache, dass die tertiären Alkohole etwas

[1]) Rec. Trav. chim. **45**, 307. 1926.

Tabelle 3.

Substanz		Formel	Mol.-Gewicht	$t°$	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
Chlornitrobenzol[1])	*o*-	$C_6H_4Cl(NO_2)F_3$	157·50	78·1	*1·3116*	*1·53298*	*1·53694*
	m-			79·2	*1·3107*	*1·53735*	*1·54367*
	p-			100·5	*1·2914*	*1·53761*	*1·54499*
Chlorphenol	*o*-	$C_6H_5O'ClF_3$	128·50	13·5	1·2633	1·55740	1·56372
	m-			78·0	*1·2137*	*1·53506*	*1·54107*
	p-			78·1	*1·2238*	*1·53726*	*1·54340*
Chloranisol	*o*-	$C_7H_7O<ClF_3$	142·51	12·6	1·1978	1·54210	1·54786
	m-			12·0	1·1759	1·53194	1·53783
	p-			12·8	1·1851	1·53445	1·54015
2, 4-Dichlornitrobenzol		$C_6H_3Cl_2(NO_2)F_3$	191·95	78·1	*1·4398*	*1·55116*	*1·55681*

niedrigere Molekularrefraktionen besitzen als die primären, dadurch zu erklären, dass dem Sauerstoff eines tertiär gebundenen Hydroxyls kleinere Refraktionsäquivalente zukommen sollen. Nun beobachtet man aber in der Regel — bestimmte Ausnahmen kommen vor —, dass Anhäufung von Kohlenwasserstoffresten an einem Kohlenstoffatom die Molekularrefraktionen erniedrigt; es sei nur an die bekannte Wirkung von gem. Dialkylgruppen erinnert[2]). Man ist somit berechtigt, auch die niedrigeren Konstanten der tertiären Alkohole diesem Einfluss zur Last zu legen und nicht einer Änderung der optischen Äquivalente des Sauerstoffatoms. Es empfiehlt sich daher auch nicht, mit Swarts für den Sauerstoff des phenolischen Hydroxyls besondere Äquivalente anzunehmen, wie man überhaupt suchen soll, mit möglichst wenigen Atomrefraktionen auszukommen, da sich dann die konstitutionellen Eigentümlichkeiten der Verbindungen in den wechselnden Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Refraktionen und Dispersionen am deutlichsten widerspiegeln.

Mit betonter Schärfe lehnt Swarts den Begriff der spezifischen Exaltation ab. Dabei bringt gerade diese Grösse, mehr als eine andere, feinste Beziehungen zwischen Struktur und spektrochemischem Verhalten zum Ausdruck. Das mag damit zusammenhängen, dass

[1]) Die drei Chlornitrobenzole sind auch von Swarts (loc. cit., S. 75) untersucht worden. Seine Beobachtungen stimmen mit den unserigen befriedigend überein.

[2]) Vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 494. 1913. Lieb. Ann. **401**, 305. 1913. **409**, 149. 1915.

Tabelle 3.

n_β^t	n_γ^t	M_α ber.	M_α gef.	M_D ber.	M_D gef.	$M_\beta - M_\alpha$ ber.	$M_\beta - M_\alpha$ gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
1·55456	—	36·43	*37·27*	36·71	*37·62*	0·92	*1·25*	1·49	—	*+ 0·84*	*+ 0·91*	*+ 0·33*	—
1·56040	—		*37·55*		*37·92*		*1·33*		—	*+ 1·12*	*+ 1·21*	*+ 0·41*	—
1·56411	—		*38·13*		*38·56*		*1·54*		—	*+ 1·70*	*+ 1·85*	*+ 0·62*	—
1·57694	1·58921	32·45	32·76	32·70	33·07	0·79	0·94	1·27	1·53	+ 0·31	+ 0·37	+ 0·15	+ 0·26
1·55389	—		*32·96*		*33·27*		*0·97*		—	*+ 0·51*	*+ 0·57*	*+ 0·18*	—
1·55621	—		*32·80*		*33·12*		*0·96*		—	*+ 0·35*	*+ 0·42*	*+ 0·17*	—
1·56053	1·57220	37·17	37·45	37·43	37·78	0·87	1·05	1·39	1·71	+ 0·28	+ 0·35	+ 0·18	+ 0·32
1·54997	1·56133		37·55		37·90		1·06		1·71	+ 0·38	+ 0·47	+ 0·19	+ 0·32
1·55260	1·56418		37·41		37·74		1·05		1·71	+ 0·24	+ 0·31	+ 0·18	+ 0·32
1·57353	—	41·27	*42·55*	41·58	*42·91*	1·01	*1·41*	1·63	—	*+ 1·28*	*+ 1·33*	*+ 0·40*	—

das spezifische Brechungs- und Zerstreuungsvermögen einer Verbindung eine einfachere Naturkonstante ist als sein molekulares. Die Überschüsse der molekularen Refraktion und Dispersion geben kein scharfes Bild von der Eigenart des Baus einer organischen Substanz, da sie mit dem Molekulargewicht wachsen, so dass Körper von analoger Struktur ganz verschiedene Werte von EM besitzen können[1]). Dagegen sind die spezifischen Exaltationen für die verschiedenen Arten der Konjugationen und die einzelnen Ringsysteme charakteristische Grössen, und ebenso charakteristisch sind die Änderungen, die diese Grundwerte durch Störungen, d. h. durch Substitutionen, erleiden. Diese engen Zusammenhänge können nicht zufälliger Art sein, sondern sie müssen auf gesetzmässigen Ursachen beruhen, auch wenn diese noch nicht klar erkannt sind[2]). Ganz abgesehen von der theoretischen Seite dieser Frage ist aber der praktische Nutzen der $E\Sigma$-Werte für die experimentelle organische Chemie so gross, dass schon seinetwegen am Gebrauch dieser Grössen festzuhalten ist.

Die in Tabelle 3 wiedergegebenen spektrochemischen Bestimmungen sind von Herrn Dr. E. Wolter ausgeführt worden, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

---

[1]) Beispiele siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 809f. 1910. [2]) Über Zusammenhänge zwischen Exaltation, Absorption im Ultraviolett und Sättigungszustand siehe Ley, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 243. 1917. Chem. Ztrblt. **1919**, I, 946.

Zusammenfassung.

Es wird dargetan, dass gegen das von SCHIEMANN angewandte Verfahren zur Ableitung von Refraktionsäquivalenten des Fluors ein grundsätzlicher Einwand zu erheben ist, und überdies die von ihm mitgeteilten Zahlenwerte von Molekularrefraktionen zum Teil zu Bedenken Anlass geben.

Die von ihm vorgeschlagenen Werte $r_\alpha = 0{\cdot}984$ und $r_D = 0{\cdot}997$ erscheinen jedoch soweit gesichert, dass ihre Benutzung empfohlen werden kann. Dagegen sind seine Dispersionswerte $r_\beta - r_\alpha = 0{\cdot}027$ und $r_\gamma - r_\alpha = 0{\cdot}04$ vorläufig durch $-0{\cdot}01$ bis $-0{\cdot}02$ zu ersetzen.

Eine Nachprüfung der Refraktionsäquivalente des Fluors an geeignetem aliphatischen Material ist erwünscht.

Der Gebrauch von konstanten Atomrefraktionen und spezifischen Exaltationen wird kurz gegen SWARTS verteidigt.

Marburg, Chemisches Institut.

Bemerkungen zu vorstehender Arbeit.

Von

G. Schiemann.

(Eingegangen am 10. 12. 31.)

Mangels einfacher aliphatischer Fluorverbindungen habe ich die Refraktionswerte für Fluor an aromatischen Verbindungen bestimmt, die mit den SWARTSschen Messungen aliphatischer Verbindungen übereinstimmen[1]). Herr v. AUWERS hat Bedenken gegen die Berechnungsart, fand aber nach experimenteller Prüfung, die er an aromatischen Chlorverbindungen vornahm, dass die Refraktionen H_α und Na_D für Fluor richtig sind. Wie aus dem Text meiner Arbeit hervorgeht, habe ich auf die Dispersionen im Vergleich zu diesen Refraktionswerten keinen besonderen Wert gelegt; denn ich glaube, dass sie wegen ihrer Kleinheit erst sicher ermittelt werden können, wenn mehr Material vorliegt.

Auch die Bedenken gegen einzelne Zahlenwerte, die bei den Fluorverbindungen von uns erhalten wurden, werden durch die von v. AUWERS aufgestellte Tabelle 2 nicht überzeugend begründet; denn auch im Gang der spezifischen Exaltationen bei den ortsisomeren Chlorverbindungen zeigen sich mehrfach Unregelmässigkeiten. Natürlich sollen die Messungen selbst gelegentlich nachgeprüft werden, wie auch unser Ziel die Beibringung von Werten für einfache aliphatische Fluorverbindungen ist.

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **156**, 397. 1931.

Hannover, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule.

Untersuchungen über die Bildung eines halogenfreien Apatits aus basischen Calciumphosphaten.

Von

Gerhard Trömel.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 12. 31.)

Es wird gezeigt, dass auf Grund der kristallchemischen Gesetzmässigkeiten nicht zu erwarten ist, dass ein Oxypatit $3(Ca_3P_2O_8)CaO$ existiert. Die Bildung eines Hydroxylapits $Ca_{10}P_6O_{24}(OH)_2$ bei 1050 bis 1100° aus basischen Calciumphosphaten unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit wird beschrieben.

Im Rahmen einer grösseren Untersuchung über die Konstitution der Thomasschlacken wurden zuerst die Schmelzgleichgewichte im System CaO—P_2O_5 bearbeitet. Dieses System ist neben seiner allgemeinen Bedeutung für die Kenntnis der Calciumphosphate auch insofern von Wichtigkeit, als mit seiner Hilfe entschieden werden kann, ob es einen halogen- und carbonatfreien Oxyapatit gibt, der nur aus Calcium, Phosphor und Sauerstoff zusammengesetzt ist. Über die Ergebnisse, die diese Frage betreffen, soll nachstehend berichtet werden. Eine Darstellung des vollständigen Systems CaO—P_2O_5 wird in Kürze in den Mitteilungen des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung erscheinen.

Das Bestehen des Oxyapatits oder Völkerits $3(Ca_3P_2O_8).CaO$ ist mehrfach angenommen worden, um den CaO-Überschuss in den Analysen der natürlichen Apatite $3(Ca_3P_2O_8).Ca(F, Cl)_2$ verschiedener Vorkommen zu erklären[1]). Man vermutete, dass es sich bei den natürlichen Kristallen um isomorphe Mischungen des Apatits $3(Ca_3P_2O_8).Ca(F, Cl)_2$ mit dem Oxyapatit handelt.

Mit der Zusammensetzung $3(Ca_3P_2O_8).CaO$ bzw. $10CaO.3P_2O_5$ müsste dieser Oxyapatit im System CaO—P_2O_5 auftreten. Eingehende Untersuchungen des fraglichen Gebiets (43·2 % P_2O_5) zeigten aber, dass

[1]) A. F. Rogers, Z. Krist. **52**, 209. 1913. Literaturzusammenstellung bei Boeke-Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, Berlin 1923. H. Hausen (Acta Acad. Aboensis **5**, 3. 1929) weist allerdings darauf hin, dass durch Berücksichtigung des Alkaligehalts der Überschuss an CaO verschwindet.

im Gleichgewicht mit der Schmelze keine einheitliche Verbindung vorliegt, sondern dass sich dort das Eutektikum zwischen $3CaO.P_2O_5$ und $4CaO.P_2O_5$ befindet.

Die Vorstellungen über den Einfluss des Raumbedarfs der einzelnen Kristallbausteine auf die Struktur machen es auch von vornherein unwahrscheinlich, dass ein Körper $10CaO.3P_2O_5$ bzw. $Ca_{10}P_6O_{25}$ die gleiche Struktur haben könnte wie der Apatit $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$, da dann zwei F^- durch ein O^{-2} ersetzt sein würden. Eine derartige Substitution nach Wertigkeitsverhältnissen ohne wesentliche Änderung der Struktur ist zwar unter besonderen Bedingungen möglich. Bei Kristallen, wie den hier untersuchten Phosphaten, muss man aber annehmen, dass die Anordnung der Sauerstoffatome die gleiche bestimmende Bedeutung hat, wie es von W. L. Bragg[1]) in seinen Arbeiten über die Strukturen der in mancher Hinsicht ähnlichen Silicate gezeigt worden ist. Daraus folgt, dass die tetraedrische Anordnung der O^{-2} um die P^{+5} bzw. Si^{+4} nur innerhalb gewisser Grenzen geändert werden darf, wenn bei morphotropen Ersetzungen kein Wechsel im Strukturtypus eintreten soll. Bei den eingelagerten, meist kleineren Ionen besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass Vertretungen nach den Wertigkeiten vorkommen können, ohne dass der Gitterbau sich wesentlich ändern muss. Derartige Verhältnisse können gefunden werden, wenn z. B. die Sauerstoffanordnung durch gleichzeitige, teilweise Substitution der im Mittelpunkt der Sauerstofftetraeder liegenden Ionen aufgeweitet worden ist. Ein solcher Fall wurde in einer früheren Veröffentlichung[2]) in den beiden Verbindungen $Na_2La_2Si_2O_8$ und $CaLa_2Si_2O_8$ beschrieben.

Auf Grund der durch die Untersuchungen von St. Naray-Szabo[3]) und M. Mehmel[4]) festgestellten Struktur des Apatits können wir aber sagen, dass hier diese Bedingungen nicht erfüllt sind. Da nach den Ionenradien von V. M. Goldschmidt F^- mit 1·33 Å fast genau so gross ist wie O^{-2} mit 1·32 Å, müssen auch die F^- massgebenden Anteil an der Packung nehmen. Es ist schwer vorstellbar, dass diese Anordnung der 26 gleichgrossen Ionen nicht wesentlich beeinflusst werden sollte, wenn davon ein Platz unbesetzt bleibt, zumal es sich dann um ein ausgezeichnetes Glied dieser Anordnung handeln würde, da die

[1]) W. L. Bragg, Z. Krist. **74**, 237 bis 305. 1930. Pr. Roy. Soc. (A) **114**, 450. 1927. [2]) G. Trömel, Veröff. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatforsch. **3**, 103. 1930. W. Eitel, E. Herlinger und G. Trömel, Naturw. **18**, 469. 1930. [3]) St. Naray-Szabo, Z. Krist. **75**, 387. 1930. [4]) M. Mehmel, Z. Krist. **75**, 323. 1930.

beiden F^- von je $6\,Ca^{+2}$ umgeben sind und dadurch für den Zusammenhalt der gesamten Struktur sicher eine wichtige Rolle spielen. Dagegen ist es auf Grund dieser Raumbetrachtungen sehr wohl denkbar, dass die zwei F^- durch zwei O^{-2} ersetzt werden, so dass ein Oxyapatit eher als $Ca_{10}P_6O_{26}$ zu formulieren wäre. Die strukturelle Gleichwertigkeit von Fluor und Sauerstoff ist ja schon mehrfach beobachtet worden. Allerdings tritt in diesen Fällen stets ein Ausgleich für die dadurch veränderten Wertigkeitsverhältnisse ein, so dass diese Zusammensetzung für einen Oxyapatit ebenfalls noch starken Bedenken begegnen muss.

Nachdem festgestellt worden war, dass im Gleichgewicht mit der Schmelze ein apatitartiger Körper im System CaO—P_2O_5 nicht auftritt, blieb noch die Möglichkeit, dass er sich erst im festen Zustand bei längerer Glühbehandlung bildet. Glühungen vom Schmelzpunkt dieser Mischung (1550°) bis herab zu 1200° gaben kein Anzeichen für eine Neubildung, dagegen trat zwischen 1050° und 1100° deutlich ein neuer Vorgang in Erscheinung. Röntgenaufnahmen nach der Pulvermethode zeigen, dass sich aus den nebeneinander vorliegenden $3\,CaO.P_2O_5$ und $4\,CaO.P_2O_5$ eine Kristallart mit Apatitstruktur gebildet hat. Gleiche Behandlung einer Reihe von kalkreicheren Gemischen bis 38 % P_2O_5 zeigt, dass sich in dem ganzen Gebiet Apatit bildet, der sich wieder zersetzt, wenn die Probe bei höherer Temperatur (1400°) geglüht wird.

Nach den oben durchgeführten Überlegungen können wir aber diese Entstehung eines Apatits nicht als einfache Umsetzung zwischen dem Tri- und dem Tetraphosphat bzw. als Abspaltung von CaO aus dem Tetraphosphat deuten, da dabei nur eine Verbindung mit der Zusammensetzung $10\,CaO.3P_2O_5$ entstehen könnte. Wir müssen vielmehr einen Verlauf in Erwägung ziehen, der die Möglichkeit zur Bildung eines Apatits gibt, dessen Zusammensetzung in Einklang mit den durchgeführten Betrachtungen über den Kristallbau steht. Eine derartige Reaktion kann dann nicht mehr in das binäre System CaO—P_2O_5 gehören, sondern verlangt die Mitwirkung einer weiteren, in diesem Falle gasförmigen Komponente und wäre infolgedessen nur in einem ternären System zu beschreiben.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen wurde durch die folgenden Versuche bestätigt. Um ein homogenes Ausgangsprodukt zu haben, wurde $4\,CaO.P_2O_5$ benutzt. Die Apatitbildung bleibt aus, wenn unter vermindertem Druck (0·3 bis 0·5 mm Quecksilber) geglüht wird. Wir

haben es also tatsächlich mit einer Reaktion zu tun, an der nicht nur die binären Komponenten beteiligt sind.

Daraufhin wurde in den reinen Bestandteilen der Luft geglüht. Kohlendioxyd ist an der Reaktion unbeteiligt, wie zu erwarten war, da von W. EITEL[1]) gezeigt worden ist, dass für die Bildung des Carbonatapatits $3(Ca_3P_2O_8).CaCO_3$ ein beträchtlicher CO_2-Überdruck nötig ist. Die Ergebnisse schienen zuerst nahezulegen, dass sich unter Aufnahme von Sauerstoff ein Oxyapatit mit der oben abgeleiteten Formel bildet. Aber die gegen eine solche Verbindung mit der Zusammensetzung $Ca_{10}P_6O_{26}$ wegen des fehlenden Wertigkeitsausgleichs bestehenden Bedenken wurden bald bestätigt. Trotz der hohen Temperatur ist die Luftfeuchtigkeit von entscheidendem Einfluss auf den Vorgang. Es wird ein Hydroxylapatit $Ca_{10}P_6O_{24}(OH)_2$ gebildet und für homogenes Tetraphosphat $4CaO.P_2O_5$ mit 38·8% P_2O_5 als Ausgangsprodukt wird der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$Ca_{12}P_6O_{27} + H_2O \rightarrow Ca_{10}P_6O_{24}(OH)_2 + 2\,CaO.$$

Die Mitwirkung des Wasserdampfes an der Apatitbildung wurde dadurch gezeigt, dass beim Glühen zwischen 1050° und 1100° in strömender Luft oder reinem Sauerstoff, die sehr sorgfältig durch Phosphorpentoxyd getrocknet wurden, die Reaktion nicht eintritt.

Die Reaktionsgleichung verlangt, dass das Tetraphosphat beim Glühen bei 1050° eine Gewichtszunahme haben muss, die auch bei den häufig wiederholten Prüfungen immer gefunden wurde. Der Reaktionsverlauf lässt sich weiter dadurch bestätigen, dass der gebildete Apatit nach der Zersetzung bei 1400° die berechnete Abnahme zeigt.

Der beste Beweis dafür, dass Wasser an der Reaktion teilnimmt, wird durch die Tatsache geliefert, dass es gelang, das bei der Zersetzung gebildete Wasser in vollkommener Übereinstimmung mit der Gewichtsabnahme des Präparats in Phosphorpentoxyd aufzufangen. Die folgende Tabelle zeigt einige der erhaltenen Ergebnisse.

Weitgehende Übereinstimmung mit der berechneten Zunahme von 1·64% lässt sich nur erzielen, wenn dafür gesorgt wird, dass in dem Ausgangspräparat nicht schon mehr oder weniger Apatit enthalten ist, wie es z. B. stets der Fall ist, wenn eine Tetraphosphatschmelze ohne besondere Vorsichtsmassregeln abgekühlt wird. Am

[1]) W. EITEL, Schrift. d. Königsberg. Gelehrt. Ges. **1924**, 168.

Glühtemperatur in Grad	Glühdauer bis zur Gew.-Konst. in Stunden	Gewichtsveränderung in mg	Berechnet mg	
1050	8	+ 18·8	+ 28·9	norm. abgekühlte Schmelze von $4\,CaO \cdot P_2O_5$
1050	5	+ 25·2	+ 28·5	zuerst bei 1400° geglüht
1050	2	+ 28·5	+ 28·9	strömender O_2 mit Wasserdampf gesättigt
1400	1	− 39·8	− 38·8	
		40·2		Zunahme im P_2O_5 (unter Berücksichtigung eines Leerwertes der Apparatur von 2·0 mg)

Fig. 1. $4\,CaO.P_2O_5$ Nicols +. Vergr. 300×.

besten ist es, die Proben unmittelbar vor der Bestimmung 1 bis 2 Stunden bei 1400° zu glühen.

Dementsprechend sind die gut ausgebildeten Kristalle des Calciumtetraphosphats mit der kennzeichnenden Zwillingsbildung (Fig. 1) nur bei rascher Abkühlung zu erhalten, da sonst schon die Apatitbildung einsetzt. In Übereinstimmung damit stellt Herr Prof. Dr. SCHNEIDERHÖHN, der eine Reihe unserer Präparate untersucht hat,

bei mikroskopischen Bestimmungen an normal abgekühlten Schmelzen das Auftreten von Apatit ebenfalls fest.

Der Verlauf der Reaktion wurde ausser durch die Gewichtsveränderungen durch mikroskopische und röntgenographische Bestimmungen verfolgt. Im Pulverpräparat unter dem Mikroskop ist

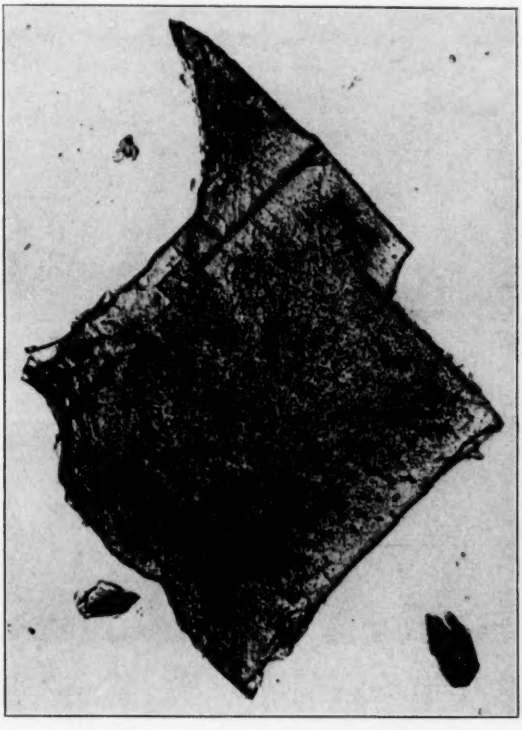


Fig. 2. $4\,CaO.P_2O_5$ bei 1050° geglüht. Vergr. 200×.

die Veränderung durch die Apatitbildung sehr deutlich zu erkennen. Die klaren und durchsichtigen Kristalle des ursprünglichen Tetraphosphats mit 38·8% P_2O_5 werden durch das ausgeschiedene feinverteilte CaO sehr stark getrübt (Fig. 2) und teilweise fast undurchsichtig. Ein aus einer Schmelze mit 43·2% P_2O_5 hergestellter Hydroxylapatit zeigt dagegen in Übereinstimmung mit den Annahmen über den Reaktionsverlauf keine solche Trübung, da keine CaO-Ausscheidung zu erwarten ist.

Am eingehendsten wurden die Veränderungen röntgenographisch untersucht. Fig. 3 und 4 geben eine Reihe der mit Kupfer-*K*-Strahlung hergestellten Aufnahmen wieder, welche die Übereinstimmung der Diagramme der bei 1050° geglühten Proben mit dem eines synthetischen Fluorapatits zeigen[1]). Da die Röntgenbilder sehr linienreich sind, kann man nicht vollkommen sicher entscheiden, ob zwischen dem Tetraphosphat und dem Hydroxylapatit ein Unterschied in der Zahl und Lage der Linien besteht oder nur in den Intensitäten. Die

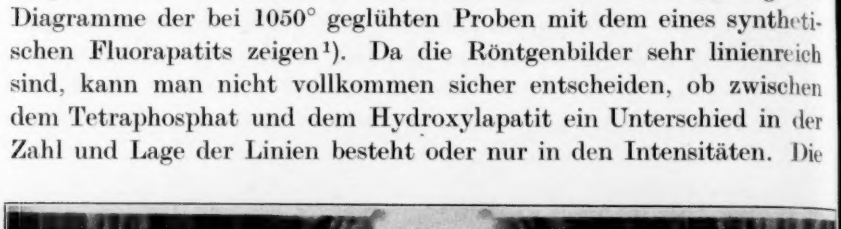


Fig. 3. a) Synthetischer Fluorapatit. b) Hydroxylapatit.

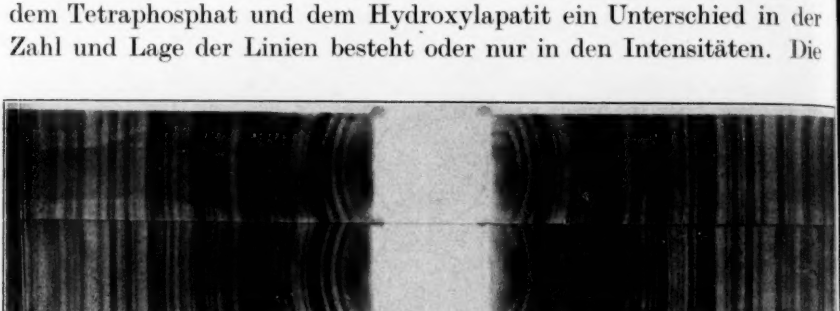


Fig. 4. a) $4CaO.P_2O_5$. b) Hydroxylapatit mit *CaO* (die bezeichneten Linien sind die stärksten des *CaO*, die nicht mit Apatitlinien zusammenfallen).

genaue Prüfung in dieser Hinsicht wird sehr erschwert dadurch, dass die Tetraphosphataufnahmen stets nur sehr undeutliche Linien geben. Demgegenüber zeichnen sich aber die Diagramme des Apatits durch grosse Deutlichkeit aus, so dass kein Zweifel sein kann, ob der Apatit gebildet worden ist oder nicht. Schwierig ist es aber zu entscheiden, ob neben dem Apatit etwa noch restliches Tetraphosphat vorhanden ist.

[1]) Spätere Prüfungen ergaben, dass auch mit den Diagrammen natürlicher Apatite Übereinstimmung besteht. Herrn Prof. Dr. SCHNEIDERHÖHN danke ich bestens für die Überlassung einiger Apatitkristalle.

Die bei den mikroskopischen Untersuchungen erwähnte *CaO*-Ausscheidung ist auch auf den Röntgenbildern zu erkennen. Im Diagramm des bei 1050° geglühten Tetraphosphats treten deutlich neben den Linien des Apatits die stärksten des *CaO* auf, wie an der Fig. 4 gezeigt ist.

Die Ähnlichkeit der Diagramme von Tetraphosphat und Apatit liegt der Vermutung nahe, dass auch zwischen der Struktur des Tetraphosphats und der des Apatits enge Beziehungen bestehen müssen, vielleicht derart, dass die Elementarkörpergrössen sehr ähnlich sind, und dass das Tetraphosphat eine deformierte Apatitstruktur besitzt.

Bei der Bildung eines Hydroxylapatits durch Ersatz von zwei Fluorionen durch zwei Hydroxylgruppen bestehen natürlich wegen der Wertigkeit keine Bedenken, und es ist nicht überraschend, dass ein so zusammengesetzter Körper die gleiche Struktur wie der Apatit hat. Es wird daher auch berechtigt sein, wenn der Wassergehalt natürlicher Apatite als isomorphe Vertretung von Fluor durch die Hydroxylgruppe gedeutet wird.

Als Hydroxylapatit bezeichnet H. Bassett[1]) bei seiner Untersuchung über die Calciumphosphate eine von ihm im Gleichgewicht mit einer wässerigen Lösung von 25° gefundene Phase. Es wird dabei aber nicht klar zwischen Oxy- und Hydroxylapatit unterschieden. Früher[2]) hatte Bassett angenommen, dass ein Hydrat des Tetraphosphats vorliegt. Die Schlüsse über die Natur der auftretenden Phasen werden aus den Analysen der Bodenkörper gezogen, wobei naturgemäss nicht bewiesen werden kann, ob es sich wirklich um einen Körper mit Apatitstruktur handelt. Da die Frage nach der Existenz des Hydroxylapatits im Gleichgewicht mit wässerigen Lösungen aber für die Kenntnis der Calciumphosphate sehr wichtig ist, soll in einer späteren Mitteilung und in anderem Zusammenhang darauf eingegangen werden.

Es kann nicht sicher entschieden werden, ob bei der Zersetzung des Hydroxylapatits bei 1400° genau die Ausgangsstoffe zurückgebildet werden, oder ob die Reaktion nicht ohne weiteres umkehrbar ist. Bei Tetraphosphat als Ausgangspräparat wird zwar bei der Zersetzung deutlich in der Hauptmenge wieder Tetraphosphat

[1]) H. Bassett, J. chem. Soc. London **111**, 620. 1917. [2]) Z. anorg. Ch. **59**, 1. 1908.

gebildet, aber daneben tritt eine zweite Komponente auf, die wahrscheinlich α-$3\,CaO.P_2O_5$ ist. Das würde aber bedeuten, dass dieses Triphosphat CaO in fester Lösung aufgenommen haben müsste, da die Gesamtzusammensetzung dem Tetraphosphat entspricht. Die bisherigen Versuche lassen noch nicht mit Sicherheit erkennen, ob diese Mischkristallbildung wirklich eintritt.

Die grosse Beständigkeit des Hydroxylapatits beim Erhitzen bestätigt eine Anzahl früherer Beobachtungen von GABRIEL[1]), VAN BEMMELEN[2]) und BASSETT[3]) über die Schwierigkeit der Wasserbestimmung bei verschiedenen Phosphaten. Die damals angewandten Temperaturen konnten zur Zersetzung nicht ausreichen, und infolgedessen trat ein sonst nicht erklärliches Defizit bei der Analyse auf.

Die hier geschilderte Apatitbildung ist möglichst eingehend verfolgt worden, da es vom chemischen Gesichtpunkt aus als sehr überraschend gelten musste, dass unter normalem Druck die Bildung einer hydroxylhaltigen Verbindung bei fast 1100° verläuft. Auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen dürfte aber kaum eine andere Deutung möglich sein. Vielleicht lässt sich diese unerwartete Tatsache durch die folgenden Überlegungen verständlich machen. Die in der Apatitstruktur vorliegende Anordnung der Ca^{+2}-, P^{+5}- und O^{-2}-Ionen scheint sich, wie auch aus der bekannten Erstausscheidung aus silicatischen Magmen und aus dem weiten Veränderungsbereich der chemischen Zusammensetzung geschlossen werden kann, durch eine grosse Stabilität auszuzeichnen. Um diese Struktur zu verwirklichen, sind aber die zusätzlichen OH- bzw. F-Ionen unbedingt nötig. Sie werden daher dank der stabilen Anordnung der übrigen Gitterbausteine ausserordentlich fest gebunden, so dass das veränderte Verhalten der Hydroxylgruppe erklärlich wird.

Die Bildung des Hydroxylapatits wird sicher für die Beurteilung der Entstehungsbedingungen der natürlichen wasserhaltigen Apatite von Wichtigkeit sein. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Konstitution der Thomasschlacken kommt ihr besondere Bedeutung für die Löslichkeitsfragen der als Phosphorsäuredüngemittel verwendbaren Calciumphosphate zu. Es sei hier nur hingewiesen auf die von H. SCHNEIDERHÖHN[4]) beschriebene Apatitbildung in Schlacken, die in

---

[1]) GABRIEL, Z. physiol. Ch. **18**, 257. 1894. [2]) VAN BEMMELEN, Z. anorg. Ch. **15**, 90. 1897. [3]) BASSETT, loc. cit. [4]) H. SCHNEIDERHÖHN, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **13**, 109 bis 120. 1931.

Wasser gegossen worden waren. Dieser Vorgang steht mit dem hier beschriebenen in bester Übereinstimmung.

Als ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der einzelnen Glieder der Apatitgruppe sind einige Schmelzpunktsbestimmungen durchgeführt worden. Die grundlegenden Systeme $3(Ca_3P_2O_8).CaF_2$–CaF_2 und $3(Ca_3P_2O_8).CaCl_2$–$CaCl_2$ sind von R. NACKEN[1]) untersucht worden. Dabei konnte aber der Schmelzpunkt des Fluorapatits nur extrapoliert werden, da er ausserhalb des Versuchsbereichs lag. Der des Chlorapatits wurde optisch zu etwa 1530° bestimmt. Inzwischen sind anlässlich der erwähnten Untersuchung der Calciumphosphate die bisherigen Schmelzverfahren für oxydierende Atmosphäre wesentlich verbessert worden dadurch, dass Rhodium (Schmelzpunkt 1980°) als Tiegelmaterial und als Widerstandsdraht für elektrische Öfen eingeführt wurde[2]). Damit sind die nötigen Temperaturen zum Schmelzen der Apatite jetzt bequem zugänglich.

Die Schmelzpunkte wurden, da bei der guten Kristallisationsfähigkeit der Apatite keine Anzeichen für Unterkühlungen zu erkennen waren, auf Abkühlungskurven bestimmt, die photographisch registriert wurden. Für den Fluorapatit ergab sich ein Wert von 1660° in guter Übereinstimmung mit dem extrapolierten von 1650°. Beim Chlorapatit trat beim Schmelzen stets starke Verdampfung ein, so dass die Angabe eines Schmelzpunktes nur beschränkten Wert hat und stark abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Vorgeschichte des Präparats ist. So wurde z. B. an einer Schmelze bei dreimaligem, unmittelbar aufeinanderfolgendem schnellem Erhitzen ein deutlicher Gang der Erstarrungstemperaturen von zuerst 1580°, über 1570° zu 1560° festgestellt.

Zusammenfassung.

1. Im System CaO–P_2O_5 tritt keine Verbindung $3(Ca_3P_2O_8).CaO$ (Oxyapatit) auf. Es wird gezeigt, dass es auf Grund der kristallchemischen Gesetzmässigkeiten auch nicht zu erwarten ist, dass ein so zusammengesetzter Körper die Struktur des Apatits hat.

2. Die Bildung von Hydroxylapatit $3(Ca_3P_2O_8).Ca(OH)_2$ bei 1050° bis 1100° aus basischen Calciumphosphaten unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit wird beschrieben. Für Tetraphosphat $4CaO.P_2O_5$

[1]) R. NACKEN, Ztrblt. Min. **1912**, 545. [2]) G. TRÖMEL und F. WEVER, Naturw. **19**, 519. 1931.

als Ausgangsprodukt verläuft der Vorgang nach: $Ca_{12}P_6O_{27}+H_2O \rightarrow Ca_{10}P_6O_{24}(OH)_2+2\,CaO$. Die Zersetzung des Hydroxylapatits bei höheren Temperaturen ist erst bei 1400° vollständig.

3. Die Schmelzpunkte von Fluor- und Chlorapatit werden bestimmt.

Herrn Dr. H. Möller möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die Herstellung der Röntgenaufnahmen zum Ausdruck bringen. Der Helmholtz-Gesellschaft, dem Verein der Thomasmehlerzeuger und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Bereitstellung von Apparaten und für die Bewilligung der Mittel zur Durchführung der Arbeit.

Über den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden auf die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten.

Von

H. Edler und C. A. Knorr.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 12. 31.)

Es wird gezeigt, dass die Stromspannungscharakteristik eines reinen thiophenfreien Benzols bei Verwendung von Platinelektroden von dem Wasserstoffgehalt der Elektrode abhängig ist.

Zahlreiche Versuche über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten und speziell über die Abhängigkeit der Stromspannungscharakteristik von dem Material der Elektroden lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass die Oberfläche der Elektroden bei der Erzeugung der Ladungsträger eine grosse Rolle spielt. Offenbar ist aber für die Erscheinungen an der Elektrodenoberfläche das Material der Elektroden nicht allein massgebend, da man an der Oberfläche von Metallen stets eine Adsorptionsschicht anzunehmen hat, welche je nach der Herstellung oder Vorbehandlung der Elektroden sehr verschiedene Eigenschaften haben kann. So verlaufen z. B. durch Metalle katalysierte chemische Reaktionen je nach der Natur der an der Metalloberfläche adsorbierten Stoffe mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Häufig wird die katalytische Wirksamkeit eines Metalls schon durch die Anwesenheit sehr geringer Mengen an der Oberfläche adsorbierter sogenannter „Katalysatorgifte", wie z. B. von Arsenwasserstoff und anderen Stoffen vollständig aufgehoben.

Nachdem der eine von uns die Wirkungen derartiger Adsorptionsschichten auf den Verlauf katalytischer Reaktionen an dem System Palladium—Wasserstoff näher studiert hatte[1]), lag es nahe, nunmehr auch den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden auf die Messung der Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten zu untersuchen.

Auch bei früheren Arbeiten ist schon viel Sorgfalt auf die Reinigung der Elektroden verwendet worden, doch fehlte es bisher an der Möglichkeit, die Wirksamkeit der verschiedenen Reinigungsmethoden zu kontrollieren. Offenbar kann man infolge der ungesättigten Valenzen, welche an einer Metalloberfläche stets vorhanden sind, auch

[1]) C. A. Knorr, Z. physikal. Ch. (A) 157, 143. 1931.

bei Anwendung der besten Reinigungsverfahren niemals verhindern, dass sich immer wieder Fremdstoffe an die Elektroden anlagern. Der Zweck eines Reinigungsprozesses kann also nur darin bestehen, dass man versucht, eine undefinierte oder schädliche Adsorptionsschicht in eine definierte oder unschädliche Schicht überzuführen.

Um den Einfluss solcher Schichten auf die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten exakt studieren zu können, muss man zunächst imstande sein, eindeutig definierte, durch bekannte Stoffe gebildete Adsorptionsschichten zu erzeugen. Hierzu kann man eine Methode benutzen, welche der eine von uns an anderem Orte bereits näher beschrieben hat[1]). Diese Methode gründet sich auf die Beobachtung, dass die Geschwindigkeit, mit welcher Palladium Wasserstoff aufnimmt, oder abgibt, sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit dieses Metalls abhängt.

Da Palladium nach GRAHAM[2]), dem Entdecker der Okklusionsfähigkeit des Palladiums, seinen elektrischen Widerstand mit dem Wasserstoffgehalt im Maximum bis zu 70 % verändert, kann man die Geschwindigkeit der Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff durch Palladium fortlaufend mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen ermitteln und daher die Beladungs- und Entladungsgeschwindigkeit sehr bequem als Kriterium für den jeweiligen Zustand der Palladiumoberfläche benutzen.

Die Beladung des Palladiums mit Wasserstoff kann zweckmässig auf elektrolytischem Wege erfolgen; zur Entladung wird das beladene Palladium dann, am besten in Drahtform, mit Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, saurer Bichromatlösung, gasförmigem Acetylen oder anderen Substanzen in Berührung gebracht, welche befähigt sind, sich mit dem okkludierten Wasserstoff umzusetzen.

Aus der durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Geschwindigkeit der Entladung, etwa in saurer Bichromatlösung von bestimmter Konzentration, kann man dann ableiten, welcher Bruchteil der Gesamtoberfläche infolge von adsorbierten Verunreinigungen an dem Entladungsvorgang unbeteiligt war. Wiederholt man den Prozess der Beladung oder Entladung, indem man zwischendurch die betreffende Oberfläche des Palladiums bestimmten Reinigungsprozessen unterwirft, so zeigt nachher eine etwaige Änderung der Entladungsgeschwindigkeit unmittelbar den Erfolg der Massnahme an[3]).

[1]) C. A. KNORR, loc. cit. [2]) TH. GRAHAM, Pogg. Ann. **129**, 576. 1866. **136**, 325. 1869. [3]) C. A. KNORR und B. ROSENFELD, noch nicht veröffentlicht.

Somit war die Möglichkeit geschaffen, für die elektrischen Versuche Elektroden von einwandfrei definierter Beschaffenheit herzustelle und zur Anwendung zu bringen.

Am nächsten lag die Frage, welchen Einfluss die Wasserstoffbeladung der Elektroden auf die Stromspannungscharakteristik in gut gereinigten dielektrischen Flüssigkeiten hat.

Da es bekanntlich nach den Versuchen verschiedener Autoren[1]) über die lichtelektrischen Erscheinungen möglich ist, die Austrittsarbeit für Elektronen aus Platin durch Wasserstoffbeladung beträchtlich zu erniedrigen, war von vornherein zu erwarten, dass mit Wasserstoff beladene Platinelektroden bei gegebener Spannung auch höhere Ströme liefern würden, als gasfreie Elektroden. Nach den vorher bei Palladium gemachten Erfahrungen war bei der Ausführung der Versuche mit Sorgfalt darauf zu achten, dass die Elektroden frei von stark adsorbierbaren Stoffen gehalten wurden, da es sonst nicht gesichert erschien, ob die Elektroden trotz der entsprechenden Massnahmen überhaupt in nennenswertem Masse Wasserstoff aufnehmen würden.

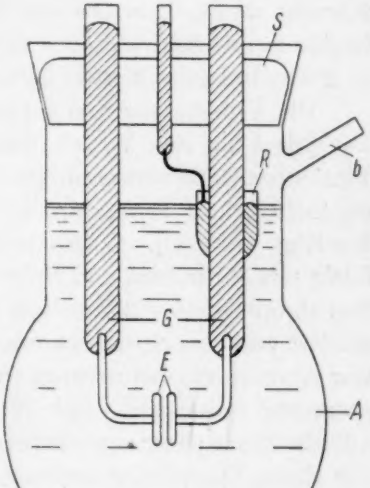


Fig. 1. Untersuchungsgefäss.

Zur Untersuchung wurde das in Fig. 1 dargestellte Gefäss benutzt. Die Platinelektroden *E* sind an 2 mm starke Platindrähte angelötet und die Drähte in Glasröhren *G* eingeschmolzen. Die Röhren sind durch Einschmelzungen in einem Glasstopfen *S* befestigt, der in den Ansatz des kugelförmigen Gefässes *A* eingeschliffen ist. Um die eine der beiden Glasröhren ist als Schutzring ein kurzes weiteres Glasrohr *R* angeschmolzen, in welchem sich Quecksilber befindet. In das Quecksilber taucht ein Platindraht, dessen freies Ende wiederum in eine Glasröhre eingeschmolzen ist. Zur Herstellung der elektrischen Verbindungen wurden die sämtlichen Glasrohre mit Quecksilber gefüllt.

[1]) Zitiert bei K. Becker, Physikal. Z. **32**, 489. 1931.

Der an dem Gefäss *A* angebrachte Stutzen *b* diente zum Hereindestillieren der Flüssigkeit. Der Elektrodendurchmesser beträgt 15 mm, der Elektrodenabstand 1 mm.

Diese Anordnung gestattete es, die Elektroden aus dem Gefäss herauszunehmen und zu behandeln (mit Wasserstoff zu beladen und zu entladen), ohne sie zu berühren oder zu verändern oder die Flüssigkeit zu verunreinigen.

Die Beladung der Elektroden mit Wasserstoff erfolgte durch Elektrolyse in $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure. Die Entladung wurde in Anlehnung an die Versuche von KNORR[1]) durch Eintauchen der Elektroden in mit Schwefelsäure versetzte Kaliumbichromatlösungen oder in Perhydrol (von Merck) herbeigeführt.

Die Verwendung von sauren Kaliumbichromatlösungen und von Perhydrol hat den Vorteil, dass eine Reihe von Stoffen, welche die Platinoberfläche verunreinigen (vergiften) und die nachfolgende Wasserstoffbeladung verhindern könnten, durch diese Mittel zerstört und beseitigt werden[1]). Gefäss und Elektroden wurden zunächst sorgfältig mit Bichromat und Schwefelsäure gereinigt. Dann wurde reinstes thiophenfreies Benzol von Merck im Vakuum in das Gefäss destilliert und eine Strommessung gemacht. Die elektrische Anordnung war dieselbe wie bei unseren früheren Untersuchungen[2]). Die Hochspannung wurde von einer WEHRSEN-Influenzmaschine erzeugt und mittels Hochspannungsvoltmeter gemessen; desgleichen die Ströme mit einem Spiegelgalvanometer.

Die Resultate der Messungen sind in Fig. 2, Kurve *1* wiedergegeben. Die einzelnen Messpunkte sind in der Reihenfolge der Aufnahme durch gerade Linien verbunden, da die Werte zu unregelmässig liegen, um eine Kurve durchlegen zu können. Auf der Abszisse ist die Spannung in Kilovolt, auf der Ordinate die Stromstärke in 10^{-5} Amp. aufgetragen. Die Linienzüge wurden in der Weise aufgenommen, dass jedesmal die Spannung von 5 Kilovolt bis 10 bzw. 12 Kilovolt gesteigert, dann wieder auf 5 Kilovolt erniedrigt und nochmals bis 10 bzw. 12 Kilovolt erhöht wurde.

Nach Aufnahme des Linienzugs 1 wurde der Stopfen mit den Elektroden herausgenommen, das Gefäss sofort verschlossen, und die Elektroden in $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure mit 0·3 Amp. etwa 4 Stunden

[1]) C. A. KNORR, loc. cit. [2]) H. EDLER und C. A. KNORR, Naturw. **17**, 894. 1929. 2. Forschungsheft der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen, S. 17. 1930.

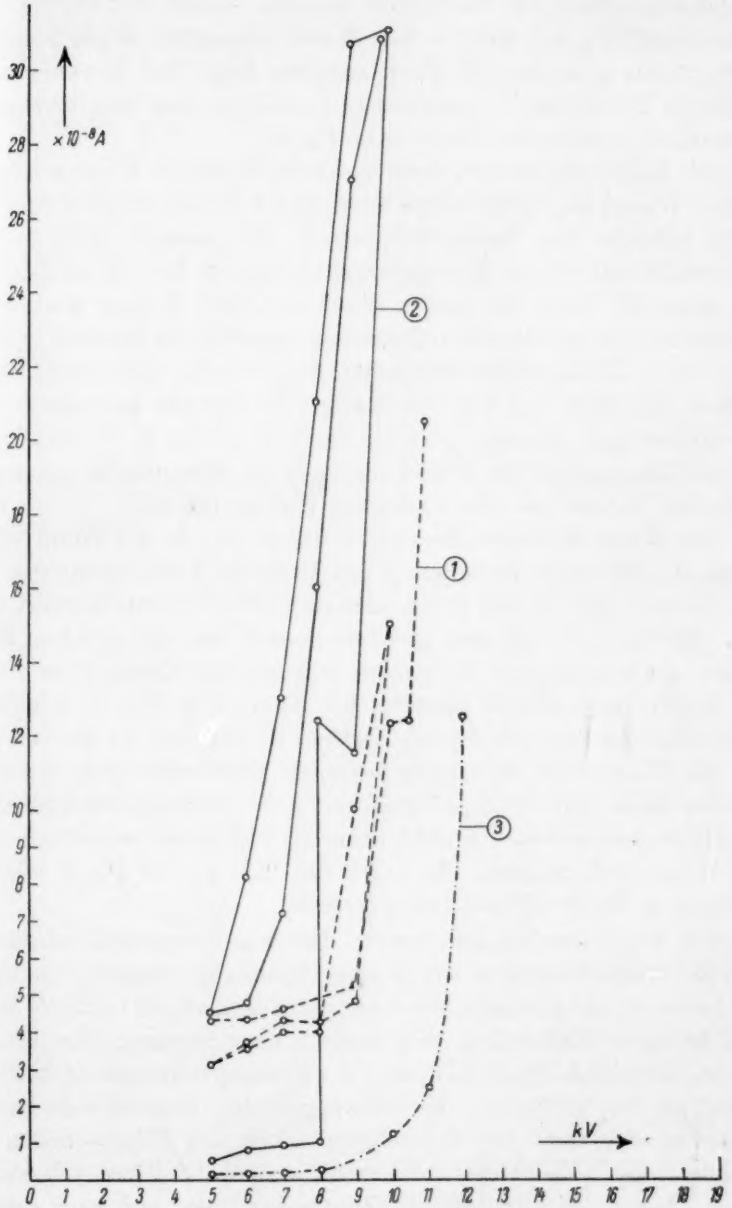


Fig. 2. Abhängigkeit der Stromspannungscharakteristik des Benzols von der Wasserstoffbeladung der Elektroden.

lang elektrolytisch mit Wasserstoff beladen. Darauf wurden die Elektroden sorgfältig mit destilliertem Wasser abgespült, in ein passendes leeres Gefäss gebracht und durch ungefähr 1stündiges Evakuieren getrocknet. Die darauf in dem gleichen Benzol wie oben vorgenommenen Messungen ergaben die Kurve *2* in Fig. 2.

Die Elektroden wurden dann nochmals in gleicher Weise mit destilliertem Wasser abgespült, durch 1stündiges Evakuieren getrocknet und dabei teilweise von Wasserstoff befreit. Die darauf wieder in dem gleichen Benzol erfolgte Messung ergab eine Kurve ähnlich der Kurve *2*, nur lagen die Werte im ganzen etwas niedriger. Darauf wurden die Elektroden zur vollständigen Entladung ungefähr 14 Stunden in saure $^1/_{10}$ norm. Kaliumbichromatlösung eingetaucht, mit destilliertem Wasser abgespült und durch 1stündiges Evakuieren getrocknet. Die Strommessungen ergaben jetzt die Kurve *3* in Fig. 2. Im Gegensatz zu den Messungen *1* bis *2* sind nunmehr die Messpunkte gut reproduzierbar, so dass sie eine eindeutige Kurve ergeben.

Die Kontrolle dieser Messungen wurde nun in der Weise vorgenommen, dass nach Beendigung des Versuchs *3* die Elektroden aus dem Benzol entfernt und 15 Stunden unter Vakuum aufbewahrt wurden. Die darnach mit dem gleichen Benzol und den gleichen Elektroden vorgenommenen Messungen ergaben die Kurve *1* in Fig. 3. Die Kurve ist praktisch dieselbe, wie Kurve *3* in Fig. 2. Die Messwerte sind ebenfalls gut reproduzierbar. Es hat also bei Verwendung der von Wasserstoff vollständig befreiten Elektroden trotz des Evakuierens keine beträchtliche Veränderung der Stromspannungscharakteristik stattgefunden. Darauf wurden die Elektroden wieder wie oben mit Wasserstoff beladen. Es ergab sich Kurve *2* in Fig. 3, die der Kurve *2* in Fig. 2 vollkommen entspricht.

Aus den Versuchen geht hervor, dass von Wasserstoff vollständig befreite Platinelektroden bei gleicher Spannung deutlich niedrigere und besser reproduzierbare Stromwerte ergeben, als zuvor mit Wasserstoff beladene Elektroden. Wir müssen aber betonen, dass bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Stromspannungscharakteristik gegenüber den geringsten Veränderungen der Versuchsbedingungen möglicherweise trotz der Reproduzierbarkeit des Effekts neben der Wirkung des Wasserstoffs auch noch andere Einflüsse mitgewirkt haben können. Eine endgültige Entscheidung wird sich nach unserer Meinung durch Versuche erbringen lassen, bei denen es möglich ist, die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden in jeder Phase des Versuchs

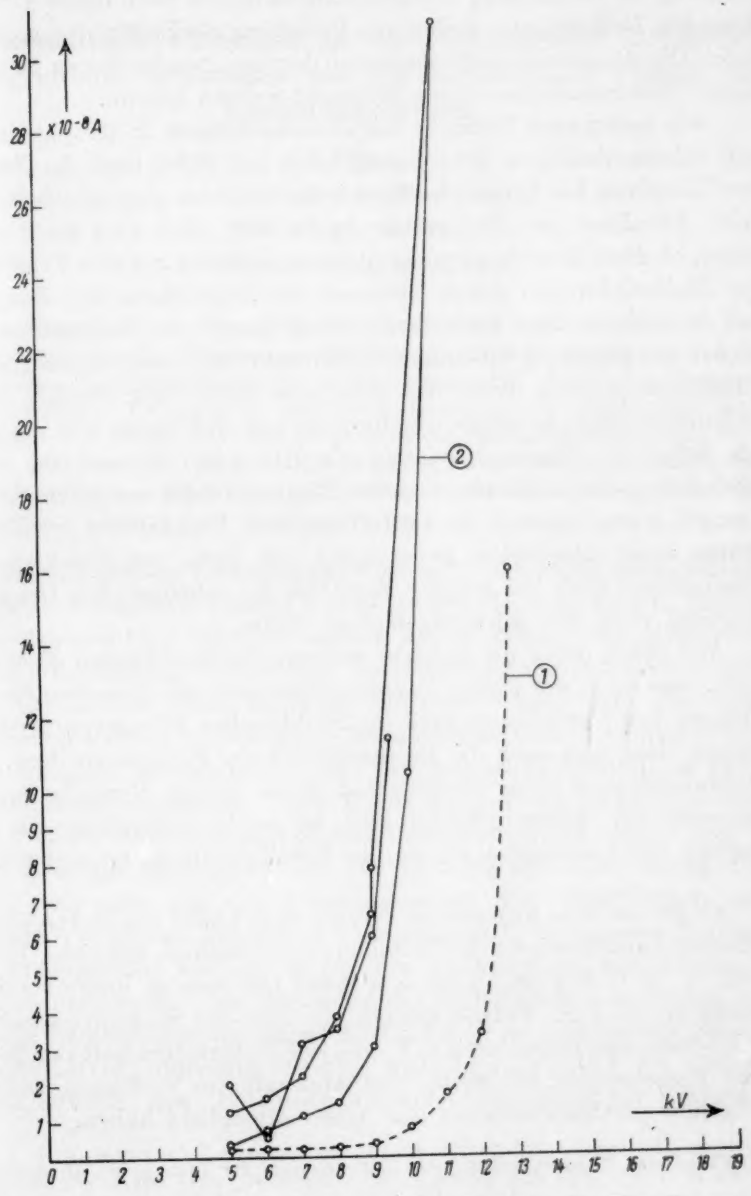


Fig. 3. Abhängigkeit der Stromspannungscharakteristik des Benzols von der Wasserstoffbeladung der Elektroden.

eindeutig zu bestimmen. Die Möglichkeit hierzu wäre durch Verwendung von Drähten oder Folien aus Palladium als Elektroden gegeben, deren Oberflächenbeschaffenheit nach der oben beschriebenen Methode durch Widerstandsmessungen bestimmt werden könnte.

Wir haben auch Versuche mit Platinelektroden in thiophenfreiem und thiophenhaltigem Benzol ausgeführt und dabei nach der Zugabe des Thiophens bei konstanter Spannung mitunter eine sehr beträchtliche Abnahme der Stromwerte beobachtet, sind aber noch nicht sicher, ob diese Erniedrigung des Stromes eindeutig auf eine Vergiftung der Platinelektroden durch Thiophen zurückzuführen ist. Sollte es sich bestätigen, dass man durch „Vergiftung" der Elektrodenoberflächen bei gegebener Spannung die Stromwerte in einer dielektrischen Flüssigkeit je nach Wahl der Adsorbate mehr oder weniger stark erniedrigen kann, so würde dies insofern von Bedeutung sein, als man eine definierte, einmal als günstig erkannte Adsorptionsschicht wahrscheinlich auch technisch an jeder Elektrode oder an jedem Draht erzeugen kann, während die Entfernung bzw. Fernhaltung der letzten Spuren einer schädlichen Beimengung aus, bzw. von dielektrischen Flüssigkeiten auch bei genauer Kenntnis der schädigenden Ursachen technisch stets sehr schwierig bleiben dürfte.

Wir sehen daher die Aufgabe weiterer Untersuchungen nicht nur darin, dass man, wie bisher, hauptsächlich nach den Ursachen für die Wirkung von Verunreinigungen in dielektrischen Flüssigkeiten sucht, sondern dass man auch die Beschaffenheit der Elektroden- bzw. der Drahtoberflächen näher studiert und durch weitere Versuche Adsorbate ermittelt, welche geeignet sind, bei hohen Feldstärken die Erzeugung von Ladungsträgern an der Metalloberfläche zu verhindern.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Leiter des elektrophysikalischen Laboratoriums der Technischen Hochschule München, Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann für sein stetes Interesse an unserer Arbeit bestens zu danken. Ferner danken wir sehr der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen e. V. und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die Mittel und Apparate zur Verfügung gestellt und damit die Durchführung der Arbeit ermöglicht haben.

München, Elektrophysikalisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Elektrostatische Potentiale an der Phasengrenze Elektrolyt | unangreifbare Elektroden und die physikalische Chemie des Flotationsprozesses.

Von

B. Kamienski.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 31.)

Auf Grund der angegebenen Literatur wird darauf hingewiesen, dass bei dem Benetzungsprozess leicht flotierbarer Erze (unangreifbarer Elektroden) ein Fall des elektrischen Grenzphasenpotentials vorauszusehen wäre. Vorläufige Messungen elektrostatischer Potentiale an den Phasengrenzen Graphit | Elektrolyt, Platin | Elektrolyt und Bleiglanz | Elektrolyt während des Benetzungsprozesses der Elektroden mit wässerigen Terpineol-Kaliumxanthogenat-Emulsionen beweisen, dass tatsächlich ein beträchtlicher Fall des Potentials stattfindet, im Gegensatz zu leicht angreifbaren Elektroden, wo er sehr gering ist.

Es sind gewisse Vermutungen[1]) bekannt, dass ideale unangreifbare Leiter in wässerigen Lösungen eine positive Ladung tragen, Dielektrika dagegen eine negative Ladung haben sollten. Mit Hilfe einer solchen Vorstellung könnte man die Benetzung der leitenden Sulfide mit Ölen deuten. Nach BARTSCH und BERL[2]) kann man aber diese Benetzung nicht mittels elektroendosmotischer und derartiger Potentiale erklären, obwohl BULL[3]) das Sedimentationspotential zu Hilfsvorstellungen verwendet. Diese Erscheinungen, wie elektroendosmotische, elektrokinetische und Sedimentationspotentiale spielen auch in einer gewissen Entfernung von der Phasengrenze fest—flüssig eine Rolle, wie dies aus den Untersuchungen von FREUNDLICH und ETTISCH[4]) sowie aus der weiten Unabhängigkeit der inneren Reibung der Flüssigkeiten von der Natur der Phasengrenze fest—flüssig in Röhren hervorgeht. Die Benetzung der Sulfidteilchen im Flotationsprozess ist aber, wie aus langer Beobachtung im technischen Betrieb zu ersehen ist, durchaus derartig vollständig, dass die elektroendosmotischen usw. Potentiale wahrscheinlich wenig zur Erklärung

[1]) B. KAMIENSKI, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 345 bis 348. 1928. **145**, 48 bis 56. 1929. **147**, 288 bis 292. 1930. Przemysl chem. **11**, 201 bis 202. 1931. [2]) O. BARTSCH, Kollch. Beih. **20**, 50. 1925. E. BERL und H. VIERHELLER, Z. angew. Ch. **36**, 161 bis 164. 1923. [3]) H. B. BULL, J. physical Chem. **33**, 656 bis 658. 1929. [4]) H. FREUNDLICH und G. ETTISCH, Z. physikal. Ch. **116**, 401 bis 419. 1925.

der Benetzungsprozesse beitragen können. Leider ist über die elektrostatischen Potentiale unangreifbarer Leiter | Elektrolyt[1]) wenig bekannt; auch ist die Messung mit Schwierigkeiten verknüpft. Dennoch erscheint es bei der gegenwärtigen Entwicklung der Elektrometerkonstruktion (Lindemannsches und Leiss-Peruccasches Elektrometer mit kleiner elektrischer Kapazität und rascher Einstellung) möglich, diese empfindlichen Potentiale zu messen.

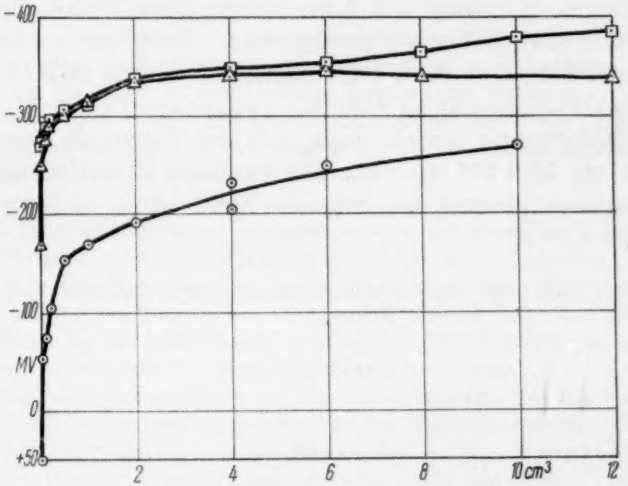
Nun wollen wir erwägen, was die Folge einer Benetzung im elektrostatischen Sinne bedeutet. Wird der Leiter in Wasser positiv und die Ölpartikelchen negativ, dann sollte eine Benetzung eintreten und die Elektrode nach und nach ihre Ladung verlieren, um endlich derjenigen des Öles sich zu nähern. Im Flotationsverfahren wurden praktisch viele Öle auf ihre Flotierungskraft im grossen Massstab geprüft. Es wäre vorauszusehen, dass eben diese eine starke Herabsetzung des positiven Potentials eines Leiters bewirken.

Für die Versuche wurde folgende Anordnung getroffen. Eine elektrische, chemisch unangreifbare Elektrode in 50 cm^3 $^2/_{1000}$ norm. Kaliumchloridlösung wurde gegen eine $^2/_{1000}$ norm. Kalomelelektrode geschaltet. Nun wurde die Elektrolytlösung in der Umgebung der Elektrode stark gerührt und nach und nach eine Emulsion von 4·0 g reinsten Kaliumxanthogenats mit 4·0 g Terpineol in 1000 cm^3 $^2/_{1000}$ norm. Kaliumchloridlösung zugegeben, deren Wasserstoffionenkonzentration mittels Natriumcarbonat bzw. Salzsäure auf $p_H = 7{\cdot}5$ gebracht war. Um die Diffusion der Lösung in der Richtung der Kalomelelektrode zu verhindern, wurde die Glasröhre des elektrolytischen Schlüssels verengt, mit Glaspulver am Ende verstopft und das Pulver im Bunsenbrenner gesintert, so dass das Sieb einen grossen Widerstand aufwies. Ein Leiss-Peruccasches Elektrometer wurde so eingestellt, dass etwa 3 Striche im Okular 100 Millivolt entsprachen, wozu eine Hilfsspannung von 10 Volt genügte; alle Hilfsteile der Apparatur wurden sorgfältig geerdet.

Das folgende Diagramm beschreibt den Einfluss verschiedener Mengen der Emulsion auf das elektrostatische Potential einer Elektrode von reinstem Platin, einer von Graphit spektroskopischer Reinheit (Hilger, London) und einer von Bleiglanz (Zinkgruben, Nowy Szarlej). Die Platinelektrode ist im Diagramm mit einem Kreis gekennzeichnet, die Graphitelektrode mit einem Dreieck und die Bleiglanzelektrode mit einem Viereck.

[1]) B. Kamienski, loc. cit.

Es ist leicht zu berechnen, dass die erste zugegebene Menge der Emulsion, das ist 0·02 cm³ zu 50 cm³ 0·02 norm. Kaliumchloridlösung einer Konzentration von 1 kg Terpineol und 1 kg Kaliumxanthogenat in 625000 kg Kaliumchloridlösung entspricht. Diese geringe Menge bewirkt eine Veränderung des elektrostatischen Potentials der Platinelektrode um etwa 100 Millivolt, eine Grösse, die wohl nicht unberücksichtigt bleiben darf, wenn es sich um die Erscheinung der Adsorption sowie der elektrometrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration in verschiedenen Gärungsprozessen handelt. Es ist auffallend, dass die Emulsion bei dieser Konzentration gewissermassen ihren



Charakter als Emulsion verliert und in eine echte Lösung übergeht, und dennoch die kapillaraktiven Substanzen stark adsorbiert werden, wenn wir die Potentialveränderungen als Mass der Adsorption betrachten. Weiter ist es auch bemerkenswert, dass eine Menge von etwa 1 cm³ Emulsion auf 50 cm³ 0·02 norm. Kaliumchloridlösung den technisch angewandten Konzentrationen des Flotationsverfahrens sich nähert, und dass gerade von dieser Konzentration an eine weitere Zugabe der Emulsion nur noch immer schwächer auf das Potential der untersuchten Elektroden einwirkt.

Weitere Versuche sind im Gange. Es sei hier nur noch darauf hingewiesen, dass eine Zinkelektrode, die sich mit dielektrischer Schicht eines Hydroxyds bedeckt, kaum durch die Emulsion beeinflusst wird. Die Messungen wurden von K. Karczewski ausgeführt.

Zusammenfassung.

Versuche der Erklärung der Flotationserscheinungen mittels kataphoretischer Potentiale führten zu Folgerungen, die den in Wirklichkeit beobachteten Tatsachen direkt entgegengesetzt sind (BARTSCH, BERL u. a.). Da diese Potentiale in einer gewissen Entfernung von der Phasengrenze eine Rolle spielen, die Erzteilchen dagegen vollkommen benetzt werden, wäre dieser Zusammenbruch der kataphoretischen Theorie zu erwarten. Dagegen werden elektrostatische Potentiale, die an den Phasengrenzen unangreifbarer Elektroden in wässerigen Elektrolytlösungen auftreten, durch eine Emulsion organischer Verbindungen (Terpineol mit Kaliumxanthogenat) im Einklang mit der Theorie (loc. cit.) stark herabgesetzt. Die Zugabe sehr kleiner Mengen der Emulsion, z. B. 1 Gewichtsteil Terpineol und 1 Gewichtsteil Kaliumxanthogenat zu 625000 Gewichtsteilen einer $^2/_{1000}$ norm. Kaliumchloridlösung bewirkt einen Fall des Potentials einer Platinelektrode um über 100 Millivolt. Ein ähnliches Verhalten, wenn auch mit geringeren Effekten, zeigen andere Elektroden, wie Bleiglanz und Graphit.

Lwów, Institut für physikalische Chemie der polytechnischen Hochschule.

Bücherschau.

Statistische Mechanik, von R. H. Fowler. Übertragen und teilweise bearbeitet von O. Halpern und H. Smereker. (Bd. VIII der Sammlung „Mathematik und ihre Grenzgebiete", herausgegeben von E. Artin.) 594 Seiten mit 17 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis geh. M. 34.—, geb. M. 36.—.

Ein Lehrbuch der Statistik muss heute mit besonderer Aufmerksamkeit betrachtet werden, denn es mangelt sehr an einer modernen Darstellung dieses Gebiets. Die Erwartungen, mit denen man aus diesem Grunde an dieses Buch herangeht, werden aber zum Teil enttäuscht.

Die Darstellungsmethode weicht im einleitenden methodischen Teil von der üblichen vor allem dadurch ab, dass die notwendigen mathematischen Sätze mit Hilfe der von Darwin und dem Verfasser herrührenden Methode der komplexen Integration abgeleitet werden. Es könnte sein, dass dies ein Gewinn an mathematischer Eleganz ist, aber dieser Gewinn wiegt sicher nicht den Verlust an physikalischer Durchsichtigkeit auf, der damit verbunden ist.

Sehr nützlich für die Einheitlichkeit der Darstellung ist es, dass von allem Anfang an Fälle von Quantelung behandelt werden, und überall die Quantentheorie gleichberechtigt wird. Es wäre schöner, wenn all dies mit Hilfe der neuen Quantenmechanik hätte geschehen können, die ja in der Darstellung viele Widersprüche und Härten der alten Quantentheorie vermeidet, aber zu dem Zeitpunkt, wo das Buch entstand, lag die neue Theorie wohl noch nicht vollständig genug vor. Sie wird daher nur sehr kurz in einem Schlusskapitel erwähnt.

Es wäre vielleicht nützlicher, wenn in den einleitenden Kapiteln statt auf die mathematischen Konvergenzfragen mehr Wert auf die prinzipielle Seite (Unterschied zwischen der Gibbsschen und der Boltzmannschen Auffassung usw.) gelegt würde. Doch ist das Buch wohl weniger dazu gedacht, in die prinzipiellen Fragen einzuführen, als eine zusammenfassende Darstellung der Anwendungen zu geben.

Über diese Anwendungen wird in den Kapiteln 8 bis 19 eine grosse Menge von Material gegeben und sehr ausführlich diskutiert. Als Gebiete, die nicht in allen Büchern über Statistik zu finden sind, seien insbesondere erwähnt: die Theorie der thermionischen Erscheinungen, elektrische und magnetische Polarisation, verdünnte Lösungen, und insbesondere das Kapitel über die Verhältnisse im Innern von Sternen, das den Anlass zu diesem Buch gegeben hat. In allen diesen Kapiteln gibt das Buch eine Darstellung etwa des Standes der Kenntnisse von 1928 bis 1929. In denjenigen Gebieten, wo seither wesentliche Fortschritte erzielt wurden, macht sich das natürlich stark bemerkbar. Dies gilt auch von dem folgenden Kapitel über chemische Kinetik. Die allgemeinen Überlegungen werden am Schluss noch durch Kapitel über Wechselwirkungsmechanismen und über Schwankungen ergänzt, und schliesslich gibt das letzte Kapitel eine ganz kurze Darstellung der neuen Quantenmechanik mit besonderer Berücksichtigung der durch sie in die Statistik gebrachten Veränderungen (Einstein-Bose und Fermi-Dirac-Statistik; entartetes Elektronengas). *R. Peierls.*

Wissenschaftliche Photographie. Eine Einführung in Theorie und Praxis. Von E. v. ANGERER. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis geh. M. 11.—, geb. M. 12.80.

Für dieses kleine Buch muss man dem Autor und dem Verlag sehr dankbar sein. Denn es ist der erste glückliche Versuch, einem grösseren Leserkreis den Sinn der wissenschaftlichen Photographie in kurzer und klarer Weise darzustellen. Was selbst in den grösseren physikalischen und chemischen Handbüchern über die Ergebnisse der wissenschaftlich-photographischen Forschung gesagt wird, ist zu wenig, und auf der anderen Seite sind die Abhandlungen in den Zeitschriften und die grossen Handbücher der Photographie für den nicht speziell interessierten Leser zu ausführlich. v. ANGERER gibt nun einen knappen Querschnitt durch den heutigen Stand der Frage. Wir erfahren viel über die photographische Platte, über die heutigen Vorstellungen vom latenten Bild, die Sensitometrie, die Sensibilisierung und Desensibilisierung der photographischen Schichten. Die zahlreichen, aus einer grossen persönlichen Erfahrung kommenden Hinweise und Vorsichtsmassregeln für die Selbstherstellung von Platten, die in bestimmten Spektralgebieten (Infrarot, Ultraviolett usw.) empfindlich sein sollen, sind sehr wertvoll. Der photographische Apparat und das Objektiv, die den verschiedenen Zwecken der Aufnahme angepassten Methoden zur Fertigmachung des Negativs, seine Auswertung und das Positivverfahren sind so dargestellt, wie es ein experimenteller Wissenschaftler braucht, der erst dann Zutrauen zu seinem Werkzeug hat, wenn er auch die Grundtatsachen kennt, auf denen die Arbeitsmethoden beruhen. Mit seinen vielen, teilweise lustigen Bildern ist dies kleine Kompendium fast ein Unterhaltungsbuch für den Physiker und Chemiker. Aber auch der wissenschaftliche Photograph findet unter den zahlreichen Hinweisen auf die modernste Literatur manches neu und originell dargestellt, und er hat seine Freude an der geschickten Art, mit der sich der Verfasser durch den Widerstreit der Meinungen und Theorien hindurchwindet, der heute in der wissenschaftlichen Photographie noch an der Tagesordnung ist.

F. Weigert.

Dichroitische Färbung tierischer und pflanzlicher Gewebe, von W. J. SCHMIDT. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lieferung 355, Abt. V, Teil 2, Heft 16. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1931. Preis M. 6.50.

Der Beitrag von SCHMIDT bildet mit 90 Seiten den Hauptteil des Heftes neben zwei rein biochemischen Aufsätzen. Die Bedeutung der dichroitischen Färbung für die Histologie kann kurz so zusammengefasst werden, dass die Prüfung auf Dichroismus eine Doppelbrechung, oder allgemeiner eine anisotrope Struktur der Untersuchungsobjekte noch in solchen Fällen mit Sicherheit erkennen lässt, in denen entweder wegen eines zu geringen Wertes der Differenz im Brechungsexponenten für den ordentlichen und ausserordentlichen Strahl oder wegen zu geringer Dicke die Doppelbrechung des ungefärbten Objekts zwischen gekreuzten Nicols nicht mehr nachgewiesen werden kann. Wenn sich in solchen Fällen färbende Stoffe, wie kolloide Metalle, Nichtmetalle und Farbstoffe überhaupt in paralleler Orientierung in das anisodiametrische Objekt einlagern oder von ihm adsorbiert werden, wird in sehr vielen Fällen neben einer sehr auffallenden Farbverschiedenheit

in zwei senkrecht zueinander stehenden Schwingungsrichtungen des Lichtes eine sekundäre Formdoppelbrechung der färbenden Komponente hervorgerufen und der Messung zugänglich gemacht.

Der Physikochemiker wird die Zusammenstellung deshalb ausserordentlich begrüssen, weil sie sehr ausführliche Angaben über die Eigenschaften und die Theorie des accidentellen Dichroismus enthält und dadurch einen ähnlichen Zweck erfüllt, wie das kleine Buch von AMBRONN und FREY über das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926). Denn interessante Fälle von accidentellem Dichroismus und accidenteller Doppelbrechung in nicht biologischen kolloidalen Systemen, die durch Strömung, gerichtete mechanische Behandlung (Polieren) oder polarisiertes Licht hervorgerufen sind, werden in neuerer Zeit immer häufiger untersucht. Auf die wirksame schematische Darstellung der verschiedenen Theorien des Dichroismus auf S. 1890 sei besonders hingewiesen.

Das bei den Einzelheften des Handbuchs übliche Fehlen von Inhaltsverzeichnis und Register ist in diesem Falle ein besonders störender Mangel, da die vielen sehr wichtigen Einzelheiten nur schwierig aufgefunden werden können. *F. Weigert.*

Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie, von SMITH-HABER. Neu herausgegeben von V. KOHLSCHÜTTER. 4. Aufl. 140 Seiten. G. Braun, Karlsruhe 1930. Preis M. 5.50.

Herr HABER wies vor 30 Jahren auf die Vorzüge der amerikanischen ersten Ausbildung der Anfänger in Chemie in mehr präparativer Hinsicht hin und übersetzte dazu das Buch von SMITH (160 Seiten, durchschossenes Exemplar M. 3.60). Dieses Buch verschwand leider aus dem Handel und als Ersatz wurde die Einführung in die Chemie von ANTROPOFF (108 Seiten, M. 1.50) geboten. Da dieses sehr gute Werk leider aus dem Handel verschwindet, erscheint wieder die neue Bearbeitung des ersten Buches von KOHLSCHÜTTER (140 Seiten, M. 5.50). Der Inhalt aller dieser Werke ist ungefähr derselbe. Es ist praktisch gleichgültig, ob dieser oder jener Versuch vorgezogen wird. Bei dem Andrang von jungen Leuten, die keine ausgesprochene Neigung für Chemie haben (im Gegensatz zu der Zeit vor dem Kriege) und Nichtchemikern, die jetzt ein kleines Anfängerpraktikum durchmachen müssen, die alle erst einmal sehen und anfassen lernen müssen, ist ein solches Praktikum nicht genug zu empfehlen und erregt auch sehr viel mehr Eifer, als der Beginn mit qualitativen Analysen. Das vorliegende Werk zeigt überall den erfahrenen Lehrer und würde ohne weiteres zu empfehlen sein, wenn nicht der Preis zu hoch erschiene. Da das Buch sich ausgesprochen an allererste Anfänger wendet, ist es nach Beendigung des Kursus nach etwa $^1/_2$ bis 1 Semester weiterhin unnütz für den Studenten und die „paar Mark" spielen immerhin eine Rolle. *v. Wartenberg.*

I. G. Farbenindustrie A.-G., Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung (Agfa). Bd. I. Mit 94 Figuren im Text und 3 Tafeln. S. Hirzel, Leipzig 1930. Preis M. 10.—.

In der Jahrbuchreihe, die mit dem vorliegenden ersten Band beginnt, sollen neben gelegentlichen Sammelreferaten aus dem Gebiet der Photographie und der verwandten Gebiete insbesondere Originalabhandlungen technisch-wissenschaftlichen Inhalts aus dem unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. EGGERT stehenden

wissenschaftlichen Zentrallaboratorium der Agfa erscheinen. Der erste Teil des ersten Bandes bringt einen zusammenfassenden Bericht über den Stand der Silberkeimtheorie des latenten Bildes (EGGERT) und einige spezielle Arbeiten über sensitometrische Probleme (ARENS, BILTZ, EGGERT und HEISENBERG). Der zweite Teil befasst sich mit Problemen der angewandten Photographie und bringt allgemein interessierende Abhandlungen aus dem Gebiet der Infrarotphotographie (DIETERLE), des Tonfilms (EGGERT und SCHMIDT), der Reproduktionstechnik (HEBBEL) und der Röntgenphotographie (BARTH und LUFT). Den Abschluss bilden zwei Arbeiten über Celluloseuntersuchungen (HEISENBERG, HAGEDORN und MOELLER).

Es ist erfreulich, dass das Forschungsinstitut der Agfa die Ergebnisse der wissenschaftlichen Untersuchungen nunmehr einem weiteren Kreise zugänglich macht. Bei dem regen Interesse, das man gerade der wissenschaftlichen Photographie entgegenbringt, wird das Erscheinen der Agfa-Berichte allseitig begrüsst werden. *Cordes.*

The colorimetric and potentiometric determination of p_H. Outline of electrometric titrations. By I. M. KOLTHOFF. XI + 167 Seiten mit 35 Figuren im Text. J. Wiley & Son, Inc. New York, Chapman & Hall, Lim., London 1931. Preis 11 Schilling.

KOLTHOFFs neue Monographie stellt eine kurz gefasste Einführung in Theorie und Methodik der p_H-Bestimmung dar, die das Vertrautsein mit den einfachen physikalisch-chemischen Grundlagen zur Voraussetzung hat. Eine weitschweifige Handbuchdarstellung wird vermieden, Hinweise auf Einzelheiten finden sich im Literaturverzeichnis. Zur Selbstkontrolle und Denkschärfung des lesenden Schülers ist am Schluss jedes Abschnitts eine Reihe von Aufgaben angeführt.

Das Buch ist in drei Hauptteile gegliedert: Die colorimetrische p_H-Bestimmung und das Säure-Basengleichgewicht; Potentiometrische p_H-Bestimmung und potentiometrische Titrationen; Konduktometrische Titrationen.

Eine Reihe praktischer Kursusaufgaben für colorimetrische, potentiometrische und konduktometrische Messungen bildet den Schluss.

Sicherlich wird das sehr klar und übersichtlich geschriebene Buch KOLTHOFFs seinen beabsichtigten Zweck völlig erfüllen und kann bestens empfohlen werden.

Friedrich Müller.

Eingegangene Bücher.

Abridged Scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. Bd. XIV, 304 Seiten, 1930. (Eastman Kodak Co., Rochester, New York 1931.)

Alexander, J., Colloid Chemistry, Theoretical and Applied. First series of papers on Technological Applications. Bd. III, 655 Seiten. (Chemical Catalog Company, New York 1931.) $ 12.50.

Berliner, A. und Scheel, K., Physikalisches Handwörterbuch. 2. Aufl., VI und 1428 Seiten mit 1114 Figuren im Text. (Julius Springer, Berlin 1932.) Geh. M. 96.—, geb. M. 99.60.

Debye, P., Molekülstruktur. Leipziger Vorträge 1931. VIII und 197 Seiten mit 44 Figuren im Text und auf 5 Tafeln. (S. Hirzel, Leipzig 1931.) Kart. M. 10.—.

Gamow, G., Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Ins Deutsche übertragen von C. und F. Houtermans. Neue Probleme der Physik und Chemie, Bd. I. X und 148 Seiten mit 37 Tabellen und 41 Figuren im Text und auf 1 Tafel. (S. Hirzel, Leipzig 1932.) Kart. M. 10.—.

Getman, F. H., Outlines of theoretical Chemistry. Revised and Largely Rewritten by F. Daniels. 1. Aufl., X und 644 Seiten mit 180 Figuren im Text. (John Wiley u. Sons, New York, Chapmann & Hall, Ltd., London 1931.) s 22 d 3 net.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. völlig neu bearbeitete Aufl. System-Nummer 29. XXX und 240 Seiten. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1931.) Kart. M. 41.—, Subskr.-Preis M. 36.—.

Haas, A., Das Naturbild der neuen Physik. 3. vermehrte und verbesserte Aufl. V und 129 Seiten mit 8 Figuren im Text. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1932.) Geh. M. 5.—, geb. M. 6.—.

Kolthoff, I. M. und Howell Furman, N., Potentiometric Titrations. Extensively Revised. 2. Aufl. XIV und 482 Seiten mit 74 Figuren im Text. (John Wiley u. Sons, New York, Chapmann & Hall, Ltd., London 1931.) s 36 net.

Liesche, O., Rechenverfahren und Rechenhilfsmittel mit Anwendung auf die analytische Chemie. Die chemische Analyse, Bd. XXX. VIII und 204 Seiten mit 24 Figuren im Text. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1932.) Geh. M. 20.—, geb. M. 22.—.

Lorentz, H. A., Vorlesungen über theoretische Physik an der Universität Leiden. Die Maxwellsche Theorie (1900 bis 1902), bearbeitet von K. Bremerkamp, Bd. V. Übersetzt von H. Stücklen. VII und 199 Seiten mit 26 Figuren im Text. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Geh. M. 15.—, geb. M. 16.20.

MacBain, J. W., The Sorption of Gases and Vapours by Solids. Twentieth-Century Chemistry, IV. XII und 577 Seiten mit 151 Figuren im Text. (George Routledge u. Sons, Ltd., London 1932.) s 25 net.

Meissner, W. W., Chemischer Handatlas. Anorganische Chemie, unter besonderer Berücksichtigung von Atomphysik und Atomchemie. 60 vielfarbige Karten, fünfsprachig beschriftet. 64 Seiten kartenbeschreibender Text. (Georg Westermann, Braunschweig, Berlin und Hamburg 1931.) Geb. M. 38.—.

Remy, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II. XIV und 450 Seiten mit 32 Figuren im Text. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932.) Geh. M. 14.—, geb. M. 16.80.

Schmidt, J., Jahrbuch der organischen Chemie, XVII. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1930. XVI und 300 Seiten. (Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1931.) Geh. M. 30.—, geb. M. 33.—.

Weizel, W., Bandenspektren. Handbuch der Experimentalphysik, Erg.-Bd. I. XII und 461 Seiten mit 139 Figuren im Text. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Geh. M. 43.—, geb. M. 45.—.

Zeise, H., Repertorium der physikalischen Chemie. Teubners Mathematische Leitfäden, Bd. XXXII. VI und 215 Seiten mit 48 Figuren im Text. (B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1931.) Kart. M. 8.—.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von J. K. Dixon

„The Equilibrium between Chlorine, Nitric Oxide, and Nitrosyl Chloride".

Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 679. 1931. ist folgendes zu berichtigen:

In lines 11 and 26, pag. 686, $\Delta F^\circ_{298} = 9800 \pm 200$ calories,
instead of 8600 ± 200 calories,
and in lines 12 and 26, $\Delta S^\circ_{298} = 29{\cdot}4 \pm 1{\cdot}0$ cal/deg,
instead of $33{\cdot}6 \pm 1{\cdot}0$ cal/deg.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Autorenregister von Band 158.

v. Auwers, Zur Frage nach den Refraktionsäquivalenten des Fluors 411.
Berl, Andress, Reinhardt und Herbert, Über die Natur der aktiven Kohlen 273.
Edler und Knorr, Über den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden auf die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten 433.
Eisenschitz, Die Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen und ihre Interpretation durch Raumbeanspruchung 78.
Erbacher und Nikitin, Bestimmung der Löslichkeit von Radiumsulfat in Wasser bei 20° 216.
Fajans und Erdey-Grúz, Über die Adsorption von Ionen, insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe an salzartigen Verbindungen 97.
Ghosh und Chakravarty, Die Dunkelreaktion zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat mit Ammoniumpersulfat als Katalysator. Experimenteller Beweis für die Bildung einer Zwischenverbindung aus Quecksilberchlorid und dem Oxalation 265.
Günther, Wassmuth und Schryver, Die Bildungswärme des Ozons 297.
Hiltner, Affinität und Wärmetönung der Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen 398.
Iliin und Wassilieff, Umkehrung der Reihenfolge von Benetzungswärmen durch Vorbehandlung der benetzten Pulver 365.
Jirgensons, Über die maximale flockende Wirkung organischer Stoffe bei bestimmten Konzentrationen 56.
Kamienski, Elektrostatische Potentiale an der Phasengrenze Elektrolyt | unangreifbare Elektroden und die physikalische Chemie des Flotationsprozesses 441.
Kappanna, Die Kinetik der Zersetzung von Trichloressigsäure in wässerigen Lösungen 355.
Katz, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. X. Über die Wärmeverkleisterung als Grenzprozess und die Bedeutung dieser Tatsache für die Beurteilung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verkleisterungstemperatur 346.
— und Derksen, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. IX. Das Röntgenspektrum der α-Diamylose stimmt weitgehend mit dem gewisser Stärkepräparate überein 337.
Klemenc und Patat, Zur Kenntnis des Verhaltens von atomarem Wasserstoff. III. Zur Kenntnis des Quecksilberhydrids 65.
Kordes, Beitrag zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen. I. Mitteilung: Eutektische Systeme 1.
Magnus und Krause, Über die Adsorption von Gasen und Gasgemischen an Holzkohle 161.
Manegold und Schneider, Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen. System I (Glas—Gas). I. Die elektrolytische Einführung von Wasserstoff in Glas 197.
Neumann, Die Untersuchung der Wärmekapazität vom binären System $CH_3COOH + H_2O$ bei verschiedenen Temperaturen 258.
Nikitin u. Erbacher, Ein Beitrag zur Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. I. Die Löslichkeit von Radiumsulfat in Schwefelsäure- und Natriumsulfatlösungen 231.

Ostwald, Über Phasen-Grenzflächen, Phasen-Grenzlinien und Phasen-Grenzpunkte 91.

Puschin und Matavulj, Der Brechungsindex flüssiger Mischungen. I. Binäre Systeme mit Piperidin als Komponente 290.

Samec und Katz, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. VIII. Inwieweit bestehen Verkleistern und Retrogradieren bei den mit nativer Stärke verwandten Substanzen? (Unter Mitarbeit von J. C. Derksen) 321.

Schiemann, Bemerkungen zu vorstehender Arbeit 421.

Schulz, Das Solvatationsgleichgewicht in kolloiden Lösungen 237.

Socolik, Wärmekapazitäten der wässerigen Lösungen von Schwefelsäure 305.

Staudinger und Ochiai, Über hochpolymere Verbindungen. 57. Mitteilung. Viscositätsmessungen an Lösungen von Fadenmolekülen 35.

Trömel, Untersuchungen über die Bildung eines halogenfreien Apatits aus basischen Calciumphosphaten 422.

Tronstad, Optische Untersuchungen zur Frage der Passivität der Metalle. I. Eisen und Stahl 369.

Namenverzeichnis der besprochenen Bücher.

v. Angerer, Wissenschaftliche Photographie. Eine Einführung in Theorie und Praxis 446.

Bohr, Atomtheorie und Naturbeschreibung. Vier Aufsätze mit einer einleitenden Übersicht 159.

Dehlinger, Röntgenforschung in der Metallkunde 319.

Dehn, Algebraic Charts 314.

Fowler, Statistische Mechanik. Übertragen und teilweise bearbeitet von O. Halpern u. H. Smereker 445.

Haas, Einführung in die theoretische Physik. Bd. II. Atomtheorie, Statistische Physik, Relativitätstheorie 152.

— Atomtheorie 152.

Hedges, Colloids 159.

Holmyard, Makers of Chemistry 154.

I. G. Farbenindustrie A. G., Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung (Agfa) 447.

Johnsen, Über den Unterschied von Mineralien und Lebewesen 314.

Koetschau, Das Erdöl und verwandte Stoffe 318.

Keinath, A. T. M. Archiv für technische Messen 315.

Kolthoff, Die Massanalyse. I. Teil: Die theoretischen Grundlagen der Massanalyse. Unter Mitwirkung von H. Menzel 316.

— The colorimetric and potentiometric determination of p_H. Outline of electrometric titrations 448.

Küster, Über Zonenbildung in kolloidalen Medien 318.

Lampert, Die physikalische Seite des Blutgerinnungsproblems und ihre praktische Bedeutung 158.

Meyerson, Identität und Wirklichkeit 160.

Pirani, Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik. 2. Aufl., besorgt durch J. Runge 314.

Pohl, Einführung in die Physik. Bd. I. Mechanik und Akustik 153.

Prausnitz und Reitstötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten 313.

Riesenfeld, Anorganisch-chemisches Praktikum, Unter Mitwirkung von Klement 317.

Schmidt, Dichroitische Färbung tierischer und pflanzlicher Gewebe 446.

Schuchardt, Patentbeschreibung und Patentschrift, ihre Bedeutung und Verwertung in der Erfinderarbeit 158.

Smith, Analytical Processes. A Physico-chemical Interpretation 315.

— -Haber, Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie 447.

Stock und Stähler, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Mitbearbeitet von Hake 317.

Truttwin, Grundriss der kosmetischen Chemie 318.

Wyckoff, The Structure of Crystals 319.

Zenneck, Aus Physik und Technik 157.

Sachregister zu Band 153—158.

Jahreszahlen.

1931: Band 153 bis 157. 1932: Band 158.

Aceton. Leitfähigkeitsmessungen in —. *Walden, P.* und *Birr, E. J.* **153**, 1.

Acetylen. Äthylen- und — -Bildung aus Methan in elektrischen Entladungen. *Peters, K.* und *Wagner, O. H.* **153**, 161.

Adsorption. Über —. *Schlüter, H.* **153**, 68.

— Über —. *Terwellen, J.* **153**, 52.

— von Äthylen an Holzkohle, Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd. *Magnus, A.* und *Windeck, H.* **153**, 113.

— von aliphatischen Säuren an gasfreier Kohle. *Lepin, L.* **155**, 109.

— von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. Zusammenhang mit Gasbeladung. VI. *Bruns, B.* und *Pilojan, A.* **155**, 77.

— von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. Zusammenhang mit Gasbeladung. VII. *Bruns, B.* und *Pyschow, W.* **157**, 57.

— in Elektrolytlösungen. Mechanismus der —. *Imre, L.* **153**, 127.

— Das — -System $BaSO_4$—Elektrolytlösung. *Imre, L.* **153**, 262.

— von Gasen und Gasgemischen an Holzkohle. *Magnus, A.* und *Kraus, A.* **158**, 61.

— von Ionen, insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe an salzartigen Verbindungen. *Fajans, K.* und *Erdey-Grúz, T.* **158**, 97.

— polarer und apolarer Stoffe an *Hg*. *Cassel, H.* und *Salditt, F.* **155**, 321.

— von *H*-Ionen durch Gelatine und Albumin. *Ghosh, B. N.* **155**, 285.

— Benetzung und — an der Grenzfläche dreier Phasen. *Talmud, D.* **156**, 237.

— und Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen. III. Umkehrung von Adsorptionsreihen. *Iliin, B.* **155**, 403.

— Zusammenhänge von Galvanipotential, Voltapotential und potentialbestimmender Ionen- —. *Andauer, M.* und *Lange, E.* **156**, 241.

Adsorptionsgleichgewicht. Porosität der Kohle und zur Erreichung des — erforderliche Zeitdauer. *Dubinin, M.* **155**, 116.

Äthylen. Adsorption von — an Holzkohle, Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd. *Magnus, A.* und *Windeck, H.* **153**, 112.

— und Acetylenbildung aus Methan in elektrischen Entladungen. *Peters, K.* und *Wagner, O. H.* **153**, 161.

Affinität und Wärmetönung der Hydrierung von $C=C$-Doppelbindungen. *Hiltner, W.* **158**, 398.

Aktive Zentren. Wirkungsweise von — —. *Frumkin, A., Lewina, S.* und *Zarubina, O.* **155**, 41.

Aktivität der Ionen. I. Essigsäure in Alkali- und Erdalkalichloridlösungen. *Larsson, E.* und *Adell, B.* **156**, 352. II. Einige Fettsäuren in *NaCl*- und *KCl*-Lösungen. *Larsson, E.* und *Adell, B.* **156**, 381. III. Einige Säuren in *NaCl*- und *KCl*-Lösungen. *Larsson, E.* und *Adell, B.* **157**, 342.

Aktivitätskoeffizienten der Alkalicitrate. *Wassermann, A.* **155**, 378.
— der Benzoesäure in Benzoatlösungen. *Larsson, E.* **153**, 299.
— Temperaturkoeffizienten des — der Benzoesäure. *Larsson, E.* **153**, 466.
— der Bleihalogenide und Normalpotential von *Pb*. *Fromherz, H.* **153**, 376.
Allotropie bei Flüssigkeiten. I. *Smits, A.* **153**, 287.
Alkalinitrate. Leitfähigkeit der — in flüssiger NH_3. *Monosson, A.* und *Pleskow, W. A.* **156**, 176.
Aluminiumoxyd. Adsorption von C_2H_4 an —. *Magnus, A.* und *Windeck, H.* **153**, 113.
Ammoniak. Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des *Na* in flüssigem —. *Zintl, E., Goubeau, J.* und *Dullenkopf, W.* **154**, 1.
— siehe Alkalinitrate. *Monosson, A.* und *Pleskow, W. A.* **156**, 176.
Ammoniumoxalat. Dunkelreaktion zwischen $HgCl_2$ und — mit Ammoniumpersulfat als Katalysator. *Ghosh, I. C.* und *Chakravarty, B. C.* **158**, 265.
Ammoniumpersulfat siehe Ammoniumoxalat.
Ampholyten. Ermittlung des isoelektrischen Punktes von —. *Hahn, F. L.* und *Klockmann, R.* **157**, 209.
Anodenschlammbildung bei der *Cu*-Elektrolyse. *Essin, O.* **156**, 41.
Apatit. Bildung halogenfreien — aus basischen *Ca*-Phosphaten. *Trömel, G.* **158**, 422.

Bariumsulfat. Adsorptionssystem — —Elektrolytlösung. *Imre, L.* **153**, 262.
Becquerel-Effekt. Über den —. IV. *Lifschitz, L.* und *Reggiani, M.* **155**, 431.
— Über den —. IV. *Winther, C.* **155**, 225.
Benetzung und Adsorption an der Grenzfläche dreier Phasen. *Talmud, D.* **156**, 237.
Benetzungswärmen. Umkehrung der Reihenfolge von —. *Iliin, B.* und *Wassilieff, S.* **158**, 365.
Benzoat. Kinetik der Oxydation mit Permanganat. *Kubelka, P.* und *Sövegjártó, E.* **154**, 379.
Benzoesäure. Löslichkeit der — und Aktivitätskoeffizienten ihrer Moleküle in wässerigen Benzoatlösungen. *Larsson, E.* **153**, 299.
— Temperaturkoeffizient des Aktivitätskoeffizienten der —. *Larsson, E.* **153**, 466.
Berichtigung. *Schmidt, O.* **154**, 187.
Bildungswärme des *JH* und des Cl_2O. *Günther, P.* und *Wekua, K.* **154**, 193.
— des Ozons. *Günther, P., Wassmuth, E.* und *Schryver, L. A.* **158**, 297.
Blei. Normalpotential des —. *Fromherz, H.* **153**, 376.
Bleihalogenide. Aktivitätskoeffizient der —. *Fromherz, H.* **153**, 376.
— Dissoziationsverhältnisse der —. *Fromherz, H.* und *Lih, K. H.* **153**, 321.
Brechungsindex flüssiger Mischungen. I. *Puschin, N. A.* und *Matavulj, P. G.* **158**, 290.
— verdünnter Lösungen. *Brodsky, A. E.* und *Scherschewer, J. M.* **155**, 475.
Brom. Gleichgewicht zwischen Cl_2, —, Bromchlorid. *Jost, W.* **153**, 143.
Brotbereitung. Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der —. VII. Röntgenspektra zweier Stärkebestandteile. *Katz, J. R.* und *v. Itallie, Th. B.* **155**, 199. VIII. Verkleistern und Retrogradieren bei mit nativer Stärke verwandten Substanzen. *Samec, M.* und *Katz, J. R.* **158**, 321. IX. Röntgenspektrum der α-Diamylose. *Katz, J. R.* und *Derksen, J. C.* **158**, 337. X. Wärmeverkleisterung als Grenzprozess. *Katz, J. R.* **158**, 346.

Calciumcarbonat. Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von — mittels Hochtemperatur-Vakuumwaage. *Tamaru, S., Siomi, K.* und *Adati, M.* **157**, 447.
Calciumphosphat. Bildung halogenfreien Apatits aus —. *Trömel, G.* **158**, 422.
Chlor. Gleichgewicht zwischen —, Brom und Bromchlorid. *Jost, W.* **153**, 143.
Chlormonoxyd. Bildungswärme. *Günther, P.* und *Wekua, K.* **154**, 193.
Chrom. Hydrate des Pentaphenylenchromhydroxyds. *Hein, F.* und *Retter, W.* **156**, 81.
Citrate. Verdünnungswärmen und Aktivitätskoeffizienten der Alkalicitrate. *Wassermann, A.* **155**, 378.

Diazoessigester. Reaktion zwischen CCl_3CO_2H und —. *Weissberger, A.* und *Högen, J.* **156**, 321.
Dichtebestimmung fester Stoffe. *Wulff, P.* und *Heigl, A.* **153**, 187.
Dimethylaminobenzol. Salzbildung von — mit CCl_3CO_2H in indifferenten Medien und Beeinflussung durch Zusätze. *Weissberger, A.* und *Fasold, K.* **157**, 65.
Dissoziation der Alkalisalze organischer Carbonsäuren. *Wassermann, A.* **155**, 378.
— Elektrolytische — von Säuren in Salzlösungen. I. *Larsson, E.* und *Adell, B.* **156**, 352. II. *Larsson, E.* und *Adell, B.* **156**, 381. III. *Larsson, E.* und *Adell, B.* **157**, 342.
Dissoziationsgleichgewichte. Neubestimmung thermischer — von anorganischen Verbindungen. I. $CaCO_3$. *Tamaru, S., Siomi, K.* und *Adati, M.* **157**, 447.
Dissoziationskonstanten mehrwertiger Säuren und Basen. *Hahn, F. L.* und *Klockmann, R.* **157**, 209.
Dissoziationsverhältnisse von *Pb*- und *Tl*-Halogeniden in wässeriger Lösung. *Fromherz, H.* und *Lih, K. H.* **153**, 321.
Dissoziationswärme des Sauerstoffs. *Jenckel, E.* **155**, 100.
Doppelbindungen. Affinität und Wärmetönung der Hydrierung von $C{=}C$- —. *Hiltner, W.* **158**, 398.

Eisen. Absorption von Stickstoff durch —. *Sieverts, A.* **155**, 299.
— System — —Wasserstoff. *Sieverts, A.* und *Hagen, H.* **155**, 314.
— *H*-Aufnahme beim Lösungsvorgang des —. *Liebreich, E.* **155**, 123.
— Bemerkung hierzu. *Cassel, H.* und *Erdey-Grúz, T.* **156**, 317.
— Erwiderung hierauf. *Liebreich, E.* **156**, 319.
— Primärakt der Korrosion an Weicheisen. *Pietsch, E., Grosse-Eggebrecht, B.* und *Roman, W.* **157**, 363.
— Passivität des —. *Tronstad, L.* **158**, 369.
Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen. I. Elektrolytische Einführung von *H* in Glas. *Manegold, E.* und *Schneider, F. A.* **158**, 197.
Elektroden. Oberflächenbeschaffenheit der — und Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten. *Edler, H.* und *Knorr, C. A.* **158**, 433.
— Temperaturmessungen an arbeitenden —. IV. *Bružs, B.* **153**, 309. V. *Bružs, B.* **155**, 392. VI. *Bružs, B.* **156**, 279.
Elektrokapillare Erscheinung von *Becquerel*. *Bikerman, J. J.* **153**, 451.
Elektrokapillarkurve. Zur Kenntnis des Kapillarelektrometers und der —. I. *Koenig, F. O.* **154**, 421. II. *Koenig, F. O.* **154**, 454. III. *Koenig, F. O.* **157**, 96.
— des Quecksilbers. *Bennewitz, R.* und *Küchler, K.* **153**, 443.

Elektrokinetische Erscheinungen. Abweichungen von der *Helmholtz*schen Theorie der — —. *Reichardt, H.* **154**, 337.

Elektrokinetisches Potential. Die elektromotorische Kraft an bewegten Elektroden und das — — der Metalle. *Procopiu, S.* **154**, 322.

Elektromotorische Kraft. Existenz in geschlossenen metallischen Stromkreisen von gleichmässiger Temperatur. *Scarpa, O.* **156**, 225.

— — siehe elektrokinetisches Potential.

— — siehe Elektronenröhrenpotentiometer.

Elektronenröhrenpotentiometer zur Messung elektromotorischer Kräfte. III. *Müller, F.* **155**, 451.

Elektroosmose. Einfluss der Stromstärke auf — durch Palmitinsäurediaphragmen. *Köhler, G.* **157**, 113.

Elektrostatische Potentiale an der Phasengrenze Elektrolyt—unangreifbare Elektrode. *Kamienski, B.* **158**, 441.

Elektrostriktion. Zur Kenntnis der —. *Moesveld, A. L. Th.* und *Hardon, H. J.* **155**, 238.

Essigsäure. Dissoziationskonstante der — in Lösungen einiger Alkali- und Erdalkalichloride. *Larsson, E.* und *Adell, B.* **156**, 352.

— Wärmekapazität vom binären System — —Wasser. *Neumann, M. B.* **158**, 258.

Eutektische Punkte siehe Schmelzdiagramme. *Kremann, R.* **154**, 136.

— Systeme. *Kordes, E.* **158**, 1.

Farbstoffe. Adsorption von Ionen der — an salzartige Verbindungen. *Fajans, K.* und *Erdey-Grúz, T.* **158**, 97.

Feste Stoffe. Dichtebestimmung von — —. *Wulff, P.* und *Heigl, A.* **153**, 187.

Fettsäuren. Dissoziationskonstanten einiger — in *NaCl*- und *KCl*-Lösungen. *Larsson, E.* und *Adell, B.* **156**, 381.

Flockende Wirkung. Maximale — — organischer Stoffe bei bestimmten Konzentrationen. *Jirgensons, B.* **158**, 56.

Flotationsprozess. Physikalische Chemie des —. *Kamienski, B.* **158**, 441.

Flüssige Gase. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Lösungen in — —. *Monosson, A. M.* und *Pleskow, W. A.* **156**, 176.

— — siehe Ammoniak.

Flüssigkeiten. Allotropie bei —. I. *Smits, A.* **153**, 287.

— Leitfähigkeit von reinen —. *Nikuradse, A.* **155**, 59.

— Stromleitung in dielektrischen —. *Edler, H.* und *Knorr, C. A.* **158**, 433.

— Überhitzung und intensive Trocknung von —. *Cohen, E.* und *Cohen-de Meester, W. A. T.* **153**, 241.

— Erwiderung hierauf. *Smits, A.* **153**, 253.

Fluor. Refraktometrischer Wert des — in organischen Verbindungen. *Schiemann, G.* **156**, 397.

— Refraktionsäquivalent des —. *v. Auwers, K.* **158**, 411.

— Bemerkung hierzu. *Schiemann, G.* **158**, 422.

Fumarsäure. Ultraviolettabsorption und Isomerie der Maleinsäure und —. *Wassermann, A.* und *Smakula, A.* **155**, 366.

Galvanipotential, Voltapotential und potentialbestimmende Ionenadsorption. *Andauer, M.* und *Lange, E.* **156**, 241.
Gasbeladung aktivierter Kohle und Adsorption von Elektrolyten. VI. *Bruns, B.* und *Pilojan, A.* **155**, 77. VII. *Bruns, B.* und *Pyschow, W.* **157**, 57.
Gasbindung an Kaliumpermanganat. *Durau, F.* **156**, 195.
— an zersetztem Kaliumpermanganat. *Durau, F.* **156**, 210.
Gase und Gasgemische. Adsorption an Holzkohle. *Magnus, A.* und *Kraus, A.* **158**, 161.
Gaselektrode. Kinetik der —. *Bennewitz, K.* und *Schieferdecker, W.* **157**, 32.
Geochemie. Die — des Rheniums. *Noddack, Ida* und *Noddack, Walter.* **154**, 207.
Geschmolzene Salze. Zustand — —. *Walden, P.* **157**, 389.
Glaselektrode. Eine Eigenschaft der —. *Buchböck, G.* **156**, 232.
Glaskette. Zum Problem der *Haber*schen —. *Zirkler, J.* **155**, 75.
Gleichgewicht. Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren —. *Smits, A., Swart, E. L., Bruin, P.* und *Mazee, W. M.* I. **153**, 255. II. **155**, 143.
Glimmlichtelektrolyse. *Klemenc, A.* und *Hohn, H. F.* **154**, 385.
Gold. Koagulation von kolloidem —. *Scherrer, P.* und *Staub, H.* **154**, 309.
Graphitelektroden. Potentialbildung an —. *v. Lengyel, B.* **154**, 371.
Grenzfläche dreier Phasen. Benetzung und Adsorption an —. *Talmud, D.* **156**, 237.
— Kinetik der Koagulation an —. *Freundlich, H.* und *v. Recklinghausen, R.* **157**, 325.

Hochpolymere Verbindungen. Konstitutionsaufklärung. *Staudinger, H.* **153**, 391.
— Viscositätsmessungen an Lösungen von Fadenmolekülen. *Staudinger, H.* und *Ochiai, E.* **158**, 35.
Hydrolyse des Jods. *Liebhafsky, H. A.* **155**, 289.
— Gleichgewichtskonstante der — des Jods. *Angelescu, E.* und *Popescu, V. D.* **156**, 304.
Hydrosol. Gestalt der Teilchen in — von *Na*-Oleat. *Thiessen, P. A.* und *Triebel, E.* **156**, 309.

Interferometrische Bestimmung der Brechungsindices verdünnter Lösungen. *Brodsky, A. E.* und *Scherschewer, J. M.* **155**, 417.
Interpolationsformeln. Wert von —. *Jänecke, E.* **156**, 161.
Irreversible Prozesse in kolloiden Systemen. *Iliin, B.* **155**, 257.
Isoelektrischer Punkt von Ampholyten. *Hahn, F. L.* und *Klockmann, R.* **157**, 209.

Jod, Jodat- und Jodion. Reaktionenspiel zwischen Oxalsäure und —. *Abel, E.* **154**, 167.
— siehe Hydrolyse.
Jodometrische Oxydation des Rhodans. Kinetik der — —. *Angelescu, E.* und *Popescu, V. D.* **156**, 258.
Jodwasserstoff. Bildungswärme des —. *Günther, P.* und *Wekua, K.* **154**, 193.

Kaliumpermanganat. Gasbindung an —. *Durau, F.* **156**, 195.
— Gasbindung an zersetztem —. *Durau, F.* **156**, 210.

Kapillarelektrometer und Elektrokapillarkurve. I. Thermodynamische Ansätze. *Koenig, F. O.* **154**, 421. II. Experimentelle Prüfung einiger methodischer Fragen. *Koenig, F. O.* **154**, 454. III. Temperaturveränderlichkeit der Elektrokapillarkurve. *Koenig, F. O.* **157**, 96.
— Depolarisationsstrom im —. *Koenig, F. O.* **156**, 38.
Katalytische Wirkungen des Systems *Pd—H*. *Knorr, C. A.* **157**, 143.
Kataphoretisches Potential und Ionenaustausch. *Rabinowitsch, A. J.* und *Fodimann, E. B.* **154**, 255.
Kieselsäuregel. Adsorption von C_2H_4 an —. *Magnus, A.* und *Windeck, H.* **153**, 113.
Klassifikation chemischer Verbindungen, natürliche. *Grimm, H. G.* **154**, 478.
Koagulation. Elektrolyt- — der Kolloide. VIII. *Rabinowitsch, A. J.* und *Fodimann, E. B.* **154**, 255.
Koagulationsvorgang bei kolloidem Golde. *Scherrer, P.* und *Staub, H.* **154**, 309.
Koagulation. Kinetik der — an Grenzflächen. *Freundlich, H.* und *v. Reckling-hausen, R.* **157**, 325.
Kohle. Adsorption von Äthylen an Holz- —. *Magnus, A.* und *Windeck, H.* **151**, 113.
— Adsorption von Gasen an Holz- —. *Magnus, A.* und *Krauss, K.* **158**, 171.
— Adsorption von aliphatischen Säuren an gasfreier —. *Lepin, L.* **155**, 109.
— Natur der aktiven —. *Berl, E., Andress, K., Reinhardt, L.* und *Herbert, W.* **158**, 273.
— Aktivierte —. *Frumkin, A., Burstein, R.* und *Lewin, P.* **157**, 442.
— Aktivierte —. *Roychoudhury, S.* und *Mukherjee, I. N.* **157**, 435.
— Gasbeladung und Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte —. VI. Adsorption von starken Säuren in O_2-Atmosphäre. *Bruns, B.* und *Pilojan, A.* **155**, 77. VII. Einwirkung von Ozon auf gasbeladene —. *Bruns, B.* und *Pyschow, W.* **157**, 57.
— Oberfläche von platinierter —. *Frumkin, A., Lewina, S.* und *Zarubina, O.* **155**, 41.
— Porosität der — und die zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts erforderliche Zeitdauer. *Dubinin, M.* **155**, 116.
Kolloidale Systeme. Irreversible Prozesse in — —. *Iliin, B.* **155**, 257.
— — mit stäbchenförmigen Teilen. *Thiessen, P. A.* **156**, 457.
Kolloide. Elektrolytkoagulation der —. VIII. *Rabinowitsch, A.* und *Fodimann, E. B.* **154**, 255.
— Theorie der lyophilen —. II. *Volmer, M.* **155**, 281.
Kolloide Lösungen. Solvatationsgleichgewichte in — —. *Schulz, G. V.* **158**, 173.
Komplexverbindungen der Weinsäure mit dreiwertigen Metallen. *Wark, E. E.* und *Wark, J. W.* **157**, 310.
Kontaktschwefelsäure. Kinetik der —. *Baur, E.* **157**, 315.
Korrosion. Topochemie der — und Passivität. II. *Pietsch, E., Grosse-Eggebrecht, B.* und *Roman, W.* **157**, 363.
Kristalle. Kondensation an —. *Volmer, M.* und *Schultze, W.* **156**, 1.
— Elektrolytische Untersuchungen an *Zn*-Ein- —. *Kreuchen, K. H.* **155**, 161.
Kristallgitter. Kinetik der Oberflächenvorgänge an —. *Imre, L.* **153**, 262.
Kristallisationsgeschwindigkeit. Theorie der linearen — unterkühlter Schmelzen und fester Modifikationen. *Volmer, M.* und *Marder, M.* **154**, 97.
Kristallwachstum. Theorie des —. *Brandes, H.* und *Volmer, M.* **155**, 466.
Kupfer. Das System *Ag— — —Mn*. *Keinert, M.* **156**, 291.
Kupferelektrolyse. Anodenschlammbildung bei —. *Essin, O.* **156**, 41.

Legierungen. Metalle und —. I. *Zintl, E., Goubeau, J.* und *Dullenkopf, W.* **154**, 1. II. *Zintl, E.* und *Harder, A.* **154**, 47.
— Herstellung von *Debye-Scherrer*-Diagrammen luftempfindlicher —. *Zintl, E., Harder, A.* und *Neumayer, S.* **154**, 92.
Leitfähigkeit der Alkalinitrate in flüssigem NH_3. *Monosson, A. M.* und *Pleskow, W. A.* **156**, 176.
— von reinen Flüssigkeiten. *Nikuradse, A.* **155**, 59.
Leitfähigkeitsmessungen in Methyläthylketon und Aceton. *Walden, P.* und *Birr, E. J.* **153**, 1.
Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. IV. *Larsson, E.* **153**, 299. V. *Larsson, E.* **153**, 466.
Lösungen. Thermodynamik der konzentrierten —. I. *Kordes, E.* **158**, 1.
Lösungsgeschwindigkeit einiger *Zn-Ag*-Legierungen in Säuren. *Centnerszwer, M.* und *Straumanis, M.* **156**, 23.
Lösungsmittel. Wirkung von — bei chemischen Reaktionen. I. *Weissberger, A.* und *Högen, J.* **156**, 321. II. *Weissberger, A.* und *Fasold, K.* **157**, 65.
Ludwig-Soret-Effekt. Theorie des —. *Bruns, B.* **157**, 422.
Lyophile Kolloide. Theorie der — —. II. *Volmer, M.* **155**, 281.

Magnesium. Elektrochemie des —. *Bodforss, S.* **153**, 83.
Maleinsäure. Ultraviolettabsorption und Isomerie der — und Fumarsäure. *Wassermann, A.* und *Smakula, A.* **155**, 366.
Mangan. System *Ag—Cu— —. Keinert, M.* **156**, 291.
— Reduktion bei der Stahlherstellung. *Maurer, E.* und *Bischof, W.* **157**, 285.
Manometer zur Messung niederer Drucke leichtkondensierbarer Gase. *Pearson, T. G.* **156**, 86.
— Membran- —, ein empfindliches. *Sommermeyer, K.* **155**, 208.
Massenwirkungsgesetz. Beitrag zur Gültigkeit des —. I. *Nikitin, B.* und *Erbacher, O.* **158**, 231.
Membranpotential und Adsorption von *H*-Ionen. *Ghosh, B. N.* **155**, 285.
Mercaptidogruppe. Reaktionsvermögen der —. I. *Hellström, N.* **157**, 242.
Metalle und Legierungen. I. *Na. Zintl, E., Goubeau, J.* und *Dullenkopf, W.* **154**, 1. II. Intermetallische Phasen. *Zintl, E.* und *Harder, A.* **154**, 47.
Metallabscheidung. Überschreitungserscheinungen bei der elektrolytischen —. *Erdey-Grúz, T.* und *Volmer, M.* **157**, 182.
Metallauflösung. Theorie der —. II. *Straumanis, M.* **153**, 107. III. *Straumanis, M.* **156**, 150.
— Bemerkungen hierzu. *Thiel, A.* **153**, 112.
Metallelektroden. Beobachtungen an geschabten — und ihre Beziehung zum absoluten Nullpunkt des Potentials. *Bennewitz, K.* und *Bigalke, I.* **154**, 113.
Metallische Lösungen. Überführungen und Überführungspotentiale in — —. *Schwarz, K.* **154**, 245.
— — Überführungspotentiale und Überführungszahlen in — —. *Schwarz, K.* **156**, 227.
Metallische Stromkreise. Elektromotorische Kräfte in geschlossenen — — von gleichmässiger Temperatur. *Scarpa, O.* **156**, 225.

Metallphasen. Polyplumbide, Polystannide und ihr Übergang in —. *Zintl, E.* und *Harder, A.* **154**, 47.
Metallüberspannung. Elektrolytische —. *Erdey-Grúz, T.* und *Volmer, M.* **157**, 165.
Methan. Äthylen- und Acetylenbildung aus — in elektrischen Entladungen. *Peters, K.* und *Wagner, O. H.* **153**, 161.
Methyläthylketon. Leitfähigkeitsmessungen in —. *Walden, P.* und *Birr, E. J.* **153**, 1.
Mineralschmieröle. Physikalische Eigenschaften und Konstitution der —. II. *Kyropoulos, S.* **154**, 358.
— Bemerkungen hierzu. *Bielenberg, W.* **154**, 364.
Mischkristallbildung. Abscheidung kleinster Substanzmengen unter —. *Mumbrauer, R.* **156**, 113.
Molarvolumen. Partielles — von gelösten Elektrolyten. I. *Redlich, O.* und *Rosenfeld, P.* **155**, 65.
— Scheinbares — gelöster Elektrolyte. I. *Geffcken, W.* **155**, 1.
Molekulardimensionen. Berechnung von — mittels einer Zustandsgleichung für Oberflächenschichten. *Kosakewitsch, P. P.* und *Ulschakowa, E. S.* **157**, 188.
Molekülgrösse und Phasenverteilung. II. *Brönstedt, J. N.* und *Warming, E.* **155**, 343.

Natrium. Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des — in flüssigem NH_3. *Zintl, E., Goubeau, J.* und *Dullenkopf, W.* **154**, 1.
Natriumoleat. Gestalt der Teilchen in Hydrosolen von —. *Thiessen, P. A.* und *Triebel, E.* **156**, 309.
Nitramidkatalyse zweiwertiger Kationenbasen. *Brönsted, J. N.* und *Vollqvarts, K.* **155**, 211.
Normalpotential von Blei. *Fromherz, H.* **153**, 376.
Nullpunkt der Ladung von *Ag. Proskurnin, M.* und *Frumkin, A.* **155**, 29.
— des Potentials. *Bennewitz, K.* und *Bigalke, I.* **154**, 113.

Oberflächenenergie und Adsorption. *Iliin, B.* **155**, 403.
Oberflächenschichten. Zustandsgleichung für —. *Kosakewitsch, P. P.* und *Uschakowa, E. S.* **157**, 188.
Oberflächenvorgänge an koagulierenden Niederschlägen. II. *Imre, L.* **153**, 127.
— Kinetik der — an Kristallgittern. *Imre, L.* **153**, 262.
Osmotischer Druck. Bestimmung durch isotherme Destillation. I. *Ulmann, M.* **156**, 419.
Oxalsäure. Reaktion zwischen —, Jod, Jodat- und Jodion. I. *Abel, E.* **154**, 167.
Ozon. Einwirkung auf aktivierte Kohle. *Bruns, B.* und *Pyschow, W.* **157**, 57.
— Bildungswärme des —. *Günther, P., Wassmuth, E.* und *Schryver, L. A.* **158**, 297.

Palladium. Katalytische Wirkung des Systems — —*H. Knorr, C. A.* **157**, 143.
Palmitinsäurediaphragmen. Einfluss der Stromstärke auf Elektrosmose durch —. *Köhler, G.* **157**, 113.
Passivität. Optische Untersuchungen zur — der Metalle. *Tronstad, L.* **158**, 369.
— Topochemie der — und Korrosion. *Pietsch, E., Grosse-Eggebrecht, B.* und *Roman, W.* **157**, 313.
— Kathodische — -Erscheinungen. *Liebreich, E.* **156**, 51.

Pentaphenylenchromhydroxyd. Hydrate des —. *Hein, F.* und *Retter, W.* **156**, 81.
Permanganat. Kinetik der Oxydation von Benzoat mit —. *Kubelka, P.* und *Sövegjártó, E.* **154**, 379.
Phasengrenzen. Elektrizitätstransport durch —. I. *Manegold, E.* und *Schneider, F. A.* **158**, 197.
Phasen-Grenzflächen, -Grenzlinien, -Grenzpunkte. *Ostwald, W.* **158**, 91.
Phasengrenzpotential. Das — Quarz—Elektrolytlösungen. *v. Lengyel, B.* **153**, 425.
Phasenverteilung. Molekülgrösse und —. *Brönsted, J. N.* und *Warming, E.* **155**, 475.
Platinmetalle. Haftfestigkeit und Natur des von — sorbierten Wasserstoffs. *Müller, E.* und *Schwabe, K.* **154**, 143.
Piperidin. Brechungsindex binärer Systeme mit — als Komponente. *Puschin, N. A.* und *Matavulj, P. G.* **158**, 290.
Plumbide. Poly- — und ihr Übergang in Metallphasen. *Zintl, E.* und *Harder, A.* **154**, 47.
Polare und apolare Stoffe. Adsorption an *Hg*. *Cassel, H.* und *Salditt, F.* **155**, 321.
Polarisationskapazität von *Hg*-Elektroden. *Erdey-Grúz, T.* und *Kromrey, G. G.* **157**, 213.
Polonium. Kolloideigenschaften des —. I. *Starik, I. E.* **157**, 269.
Potential geschabter Metallelektroden und absoluter Nullpunkt. *Bennewitz, K.* und *Bigalke, I.* **154**, 113.
— Galvani- —, Volta- — und — -bestimmende Ionenadsorption. *Andauer, M.* und *Lange, E.* **156**, 241.
— Undefinierte — Metall—Lösung. *Erbacher, O.* **156**, 135.
Potentiometrische Analyse. Bezeichnung der Massgrössen in der — —. *Hahn, F. L.* und *Klockmann, R.* **157**, 203.
— Titration. Bestimmung des Ausgleichspotentials. *Hahn, F. L.* und *Klockmann, R.* **157**, 209.
— — Ermittlung des Potentialgradienten bei grösseren Reagenszusätzen. *Hahn, F. L.* und *Klockmann, R.* **157**, 206.

Quarz. Phasengrenzpotential — —Elektrolytlösung. *v. Lengyel, B.* **153**, 425.
Quecksilber. Adsorption polarer und apolarer Stoffe an —. *Cassel, H.* und *Salditt, F.* **155**, 321.
— Elektrokapillarkurve des —. *Bennewitz, K.* und *Küchler, K.* **153**, 443.
— Polarisationskapazität von —-Elektroden. *Erdey-Grúz, T.* und *Kromrey, G. G.* **157**, 213.
Quecksilberchlorid. Dunkelreaktion von — mit $(NH_4)_2C_2O_4$ mit Ammoniumpersulfat als Katalysator. *Ghosh, I. C.* und *Chakravarty, B. C.* **158**, 265.

Radiochemie. Ein neuartiges chemisches Verfahren der —. *Erbacher, O.* **156**, 142.
Radioelemente. Undefinierte Potentiale Metall—Lösung und ihre Auswertung zur elektrochemischen Abscheidung von —. *Erbacher, O.* **156**, 135.
Radiokolloide. Natur der sogenannten —. *Werner, O.* **156**, 89.
Radiumsulfat. Löslichkeit in Wasser bei 20°. *Erbacher, O.* und *Nikitin, B.* **158**, 216.
— Löslichkeit in Schwefelsäure- und Natriumsulfatlösungen. *Nikitin, B.* und *Erbacher, O.* **158**, 231.
Reaktionsspiel zwischen Oxalsäure, Jod, JO_3- und J-Ion. I. *Abel, E.* **154**, 167.

Refraktionsäquivalent des Fluors. *v. Auwers, K.* **158**, 411.
Refraktometrischer Wert des Fluors in organischen Verbindungen. *Schiemann, G.* **156**, 381.
Rhenium. Geochemie des —. *Noddack, Ida* und *Noddack, Walter.* **154**, 207.
Rhodan. Kinetik der jodometrischen Oxydation des —. *Angelescu, E.* und *Popescu, V. D.* **156**, 258.

Sauerstoff. Dissoziationswärme des —, bestimmt aus Wärmeleitvermögen. *Jenckel, E.* **155**, 100.
Schaum. Stabilität des elementaren —. *Talmud, D.* und *Suchowolskaja, S.* **154**, 277.
Schmelzdiagramme binärer Systeme. Horizontaler Teil. *Kremann, R.* **154**, 136.
Schmelzen unter Druck. *Jänecke, E.* **156**, 161.
Schwefelsäure. Kinetik der Kontakt- —. *Baur, E.* **157**, 315.
— Wärmekapazität der wässerigen Lösungen von —. *Socolik, A.* **158**, 305.
Seifenmicelen. Anordnung der Moleküle in —. *Thiessen, P. A.* und *Spychalski, R.* **156**, 435.
Silber. Nullpunkt der Ladung von —. *Proskurnin, M.* und *Frumkin, A.* **155**, 29.
— Lösungsgeschwindigkeit einiger *Zn*- — -Legierungen in Säuren. *Centnerszwer, M.* und *Straumanis, M.* **156**, 23.
— System — —*Cu*—*Mn*. *Keinert, M.* **156**, 291.
Silberion. Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit des — durch Zusätze von Ammoniak, Aminen und Pyridin. *Bathe, A.* **155**, 267.
Sol-Gel-Umwandlung eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilen. *Thiessen, P. A.* **156**, 457.
Solvatationsenergie und Verteilungskoeffizienten. *Hammerschmid, H.* und *Lange, E.* **155**, 85.
Solvatationsgleichgewicht in kolloiden Lösungen. *Schulz, G. V.* **158**, 237.
Sorptionshystheresis in kolloiden Systemen. Theorie der —. *Iliin, B.* **155**, 257.
Spektroskopische Untersuchung von *Pb*- und *Tl*-Halogeniden in wässeriger Lösung. *Fromherz, H.* und *Lih, K. H.* **153**, 321.
Stärke. Zur physikalischen Chemie der — und Brotbereitung. VII. Röntgenspektra der Stärkebestandteile Amylopektin und Amylase. *Katz, J. R.* und *v. Itallie, T. B.* **155**, 199. VIII. Verkleistern und Retrogradieren bei mit nativer Stärke verwandten Substanzen. *Samec, M.* und *Katz, J. R.* **158**, 321. IX. Röntgenspektrum der α-Amylase. *Katz, J. R.* und *Derksen, J. C.* **158**, 337. X. Wärmeverkleisterung als Grenzprozess. *Katz, J. R.* **158**, 346.
Stahlherstellung. Manganreduktion bei der —. *Maurer, E.* und *Bischof, W.* **157**, 285.
Stannide. Poly- — und ihr Übergang in Metallphasen. *Zintl, E.* und *Harder, A.* **154**, 47.
Stickstoff. Absorption von — durch Eisen. *Sieverts, A.* **155**, 299.
Stilbene. Ultraviolettabsorption der geometrisch isomeren —. *Smakula, A.* und *Wassermann, A.* **155**, 353.
Suspensionen. Viscosität von — langgestreckter Teilchen. *Eisenschitz, R.* **158**, 78.

Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden. IV. *Bružs, B.* **153**, 309. V. *Bružs, B.* **155**, 392. VI. *Bružs, B.* **156**, 279.
Thallohalogenide. Dissoziation in wässeriger Lösung. *Fromherz, H.* und *Lih, K. H.* **153**, 321.
Thermoionen. Berichtigung. *O. Schmidt.* **154**, 187.

Topochemie der Korrosion und Passivität. II. *Pietsch, E., Grosse-Eggebrecht, B.* und *Roman, W.* **157**, 363.
Trichloressigsäure. Reaktion mit Diazoessigester. *Weissberger, A.* und *Högen, J.* **156**, 321.
— Salzbildung mit Dimethylaminoazobenzol. *Weissberger, A.* und *Fasold, K.* **157**, 65.
— Kinetik der Zersetzung in wässeriger Lösung. *Kappanna, A. N.* **158**, 355.
Trocknung. Überhitzung und intensive — von Flüssigkeiten. *Cohen, E.* und *Cohen-de Meester, W. H. T.* **153**, 241.
— Beantwortung der vorigen Mitteilung. *Smits, A.* **153**, 253.
— Einfluss intensiver — auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts. I. *Smits, A., Swart, E. L., Bruin, P.* und *Mazee, W. H.* **153**, 255. II. *Smits, A., Swart, E. L., Bruin, P.* und *Mazee, W. H.* **155**, 143.

Überführungen und — -Potentiale in metallischen Lösungen. *Schwarz, K.* **154**, 245.
Überführungspotentiale und Überführungszahlen in metallischen Lösungen. *Schwarz, K.* **156**, 227.
Überhitzung von Flüssigkeiten siehe Trocknung.
Überspannung. Elektrolytische Metall- —. *Erdey-Grúz, T.* und *Volmer, M.* **157**, 165.
Ultraviolettabsorption der Stilbene und Zimtsäuren. *Smakula, A.* und *Wassermann, A.* **155**, 353.
— der Maleinsäure und der Fumarsäure. *Smakula, A.* und *Wassermann, A.* **155**, 476.
Unterkühlte Schmelzen und feste Modifikationen. *Volmer, M.* und *Marder, M.* **154**, 97.

Verdünnungswärmen einiger 2-1-wertiger und 1-2-wertiger Salze. II. *Mg-, Ca-, Sr-, $Ba(NO_3)_2$, Li_2-, Na_2-, K_2-, Rb_2-, Cs_2SO_4*, sowie einige Messungen an *Mg-* und *$CaSO_4$*. *Lange, E.* und *Streeck, H.* **157**, 1.
— Differentiale — von wässerigen Lösungen. *Wolkowa, Z. W.* und *Titow, W. S.* **155**, 51.
— der Alkalicitrate. *Wassermann, A.* **155**, 378.
Verteilungskoeffizienten. Solvatationsenergie und —. *Hammerschmid, H.* und *Lange, E.* **155**, 85.
Viscosimeter für konstante Durchlaufgeschwindigkeit. *Herold, W.* und *Wolf, K. L.* **154**, 183.
Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen. *Eisenschitz, R.* **158**, 78.
Viscositätsisothermen und differentiale Verdünnungswärmen von wässerigen Lösungen. *Wolkowa, Z. W.* und *Titow, W. S.* **155**, 51.
Viscositätsmessungen an Lösungen von Fadenmolekülen. *Staudinger, H.* und *Ochiai, E.* **158**, 35.

Wärmekapazität des binären Systems Essigsäure—Wasser. *Neumann, M. B.* **158**, 258.
— der wässerigen Lösungen von Schwefelsäure. *Socolik, A. S.* **158**, 305.
Wanderungsgeschwindigkeit des *Ag*-Ions. Beeinflussung durch Zusätze von NH_3, Aminen und Pyridin. *Bathe, A.* **155**, 267.

Wasserstoff. Natur des „dreiatomigen" —. *Hiedemann, E.* **153**, 211.
— Verhalten von atomarem —. III. *Hg*-Hydrid. *Klemenc, A.* und *Patat, F.* **158**, 65.
— Elektrolytische Einführung von — in Glas. *Mangegold, E.* und *Schneider, F. A.* **158**, 197.
— System Eisen— —. *Sieverts, A.* und *Hagen, H.* **155**, 314.
— Aufnahme beim Lösungsvorgang des Eisens. *Liebreich, E.* **155**, 123.
— Rolle des — bei der Auflösung des Eisens. *Cassel, H.* und *Erdey-Grúz, T.* **156**, 317.
— Erwiderung hierauf. *Liebreich, E.* **156**, 319.
— Katalytische Wirkungen des Systems *Pd*— —. *Knorr, C. A.* **157**, 143.
— Haftfestigkeit und Natur des von Platinmetallen sorbierten —. *Müller, E.* und *Schwabe, K.* **154**, 143.
Weinsäure. Komplexverbindungen der — mit dreiwertigen Metallen. *Wark, E. E.* und *Wark, J. W.* **157**, 130.

Zimtsäuren. Ultraviolettabsorption der geometrisch isomeren —. *Smakula, A.* und *Wassermann, A.* **155**, 353.
Zink. Elektrolytische Untersuchungen an — -Einkristallen. *Kreuchen, K. H.* **155**, 161.
— Silber-Legierungen. Lösungsgeschwindigkeit. *Centnerszwer, M.* und *Straumanis, M.* **156**, 23.
Zustandsgleichung für Oberflächenschichten. *Kosakewitsch, P. P.* und *Uschakowa, E. S.* **157**, 188.

Autorenregister zu Band 153—158.

Jahreszahlen.

1931: Band 153—157. 1932: Band 158.

Abel, E., Reaktion zwischen Oxalsäure, Jod, JO_3- und J-Ion. **154**, 167.
Adati, M., siehe *Tamara, S.* **157**, 447.
Adell, B., siehe *Larsson, E.* **156**, 352, 381. **157**, 342.
Andauer, M. und *Lange, E.*, Galvanipotential, Voltapotential und potentialbestimmende Ionenadsorption. **156**, 241.
Andress, K., siehe *Berl, E.* **158**, 273.
Angelescu, E. und *Popescu, V. D.*, Kinetik der jodometrischen Oxydation des Rhodans. **156**, 258.
— — Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse des Jods. **156**, 304.
v. Auwers, K., Refraktionsäquivalente des Fluors. **158**, 411.

Bathe, A., Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit des Ag-Ions durch NH_3, Amine und Pyridin. **155**, 267.
Baur, E., Kinetik der Kontaktschwefelsäure. **157**, 315.
Bennewitz, K. und *Bigalke, I.*, Beobachtungen an geschabten Metallelektroden und absoluter Nullpunkt des Potentials. **154**, 113.
— und *Küchler, K.*, Elektrokapillarkurve des *Hg*. **153**, 443.
— und *Schieferdecker, W.*, Kinetik der Gaselektrode. **157**, 32.
Berl, E., Andress, K., Reinhardt, L. und *Herbert, W.*, Natur der aktiven Kohlen. **158**, 273.
Bielenberg, W., Konstitution der Mineralschmieröle. **154**, 364.
Bigalke, I., siehe *Bennewitz, K.* **154**, 113.
Bikermann, J. J., Die elektrokapillare Erscheinung von *Becquerel*. **153**, 451.
Birr, E. J., siehe *Walden, P.* **153**, 1.
Bischof, W., siehe *Maurer, E.* **157**, 285.
Bodforss, S., Elektrochemie des *Mg*. **153**, 83.
Brandes, H. und *Volmer, M.*, Zur Theorie des Kristallwachstums. **155**, 466.
Brodsky, A. E. und *Scherschewer, J. M.*, Brechungsindex verdünnter Lösungen. **155**, 417.
Brönsted, J. N. und *Volqvarts, K.*, Nitramidkatalytische Studien. III. **155**, 211.
— und *Warming, E.*, Molekülgrösse und Phasenverteilung. **155**, 343.
Bruin, P., siehe *Smits, A.* **153**, 255. **155**, 143.
Bruns, B. und *Pilojan, A.*, Gasbeladung und Adsorption von Elektrolyten an aktivierter Kohle. VI. **155**, 77.
— und *Pyschow, W.*, Gasbeladung und Adsorption von Elektrolyten an aktivierter Kohle. VII. Einwirkung von O_3 auf aktivierte Kohle. **157**, 57.
Brušs, B., Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden. IV. **153**, 309. V. **155**, 392. VI. **156**, 279.
— Theorie des *Ludwig-Soret*-Effekts. **157**, 422.

Buchbök, G., Eine Eigenschaft der Glaselektrode. Nach Versuchen von *M. Reisz*. **156**, 232.
Burstein, R., siehe *Frumkin, A.* **157**, 442.

Cassel, H. und *Erdey-Grúz, T.*, Rolle des *H* bei der Auflösung des *Fe*. **156**, 317.
— und *Salditt, F.*, Adsorption polarer und apolarer Stoffe an *Hg*. **155**, 321.
Centnerszwer, M. und *Straumanis, M.*, Lösungsgeschwindigkeit einiger *Zn-Ag*-Legierungen in Säuren. **156**, 23.
Chakravarty, B. C., siehe *Ghosh, I. C.* **158**, 265.
Cohen, E. und *Cohen-de Meester, W. A. T.*, Überhitzung und intensive Trocknung von Flüssigkeiten. **153**, 241.
Cohen-de Meester, W. A. T., siehe *Cohen, E.* **153**, 241.

Derksen, J. C., siehe *Katz, J. R.* **158**, 321, 337.
Dubinin, M., Porosität der Kohle und zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts erforderliche Zeitdauer. **155**, 116.
Dullenkopf, W., siehe *Zintl, E.* **154**, 1.
Durau, F., Gasbindung an Kaliumpermanganat. **156**, 195.
— Gasbindung an zersetztem Kaliumpermanganat. **156**, 210.

Edler, H. und *Knorr, C. A.*, Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden und Stromleitung in dielektrischen Feldern. **158**, 433.
Eisenschitz, R., Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen. **158**, 78.
Erbacher, O., Undefinierte Potentiale Metall—Lösung und elektrochemische Abscheidung von Radioelementen. **156**, 135.
— Neuartiges chemisches Verfahren der Radiochemie. **156**, 142.
— und *Nikitin, B.*, Löslichkeit von $RaSO_4$ in Wasser bei 20°. **158**, 216.
— — Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes. I. Löslichkeit von $RaSO_4$ in H_2SO_4- und Na_2SO_4-Lösungen. **158**, 231.
Erdey-Grúz, T., siehe *Cassel, H.* **156**, 317.
— siehe *Fajans, K.* **158**, 97.
— und *Kromrey, G. G.*, Polarisationskapazität von *Hg*-Elektroden. **157**, 213.
— und *Volmer, M.*, Elektrolytische Metallüberspannung. **157**, 165.
— — Überschreitungserscheinungen bei der elektrolytischen Metallabscheidung. **157**, 182.
Essin, O., Anodenschlammbildung bei der *Cu*-Elektrolyse. **156**, 41.

Fajans, K. und *Erdey-Grúz, T.*, Adsorption von Ionen, insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe, an salzartigen Verbindungen. **158**, 97.
Fasold, K., siehe *Weissberger, A.* **157**, 65.
Fodimann, E. B., siehe *Rabinowitsch, A. J.* **154**, 255.
Freundlich, H. und *v. Recklinghausen, H.*, Koagulation an Grenzflächen. **157**, 325.
Fromherz, H., Aktivitätskoeffizienten der Bleihalogenide und Normalpotentiale von *Pb*. **153**, 376.
— und *Lih, K. H.*, Dissoziation von *Pb*- und *Tl*-Halogeniden in wässeriger Lösung. **153**, 321.

Frumkin, A., siehe *Proskurnin, M.* **155**, 29,
— *Burstein, R.* und *Lewin, P.*, Aktivierte Kohle. **157**, 442.
— *Lewina, S.* und *Zarubina, O.*, Zustand der Oberfläche von platinierter Kohle bei gleichzeitiger Anwesenheit von *H* und *O* und Wirkungsweise aktiver Zentren. **155**, 41.

Geffcken, W., Scheinbare Molvolumina gelöster Elektrolyte. I. **155**, 1.
Ghosh, B. N., Membranpotential und Adsorption von *H*-Ionen an Gelatine und Albumin. **155**, 285.
Ghosh, I. C. und *Chakravarty, B. C.*, Dunkelreaktion zwischen $HgCl_2$ und NH_4-Oxalat mit NH_4-Persulfat als Katalysator. **158**, 265.
Goubeau, J., siehe *Zintl, E.* **154**, 1.
Grimm, H. G., Natürliche Klassifikation chemischer Verbindungen. **154**, 478.
Grosse-Eggebrecht, B., siehe *Pietsch, E.* **157**, 363.
Günther, P. und *Wekua, K.*, Bildungswärme von *HJ* und Cl_2O. **154**, 193.
— *Wassmuth, E.* und *Schryver, L. A.*, Bildungswärme von O_3. **158**, 297.

Hagen, H., siehe *Sieverts, A.* **155**, 314.
Hahn, F. L. und *Klockmann, R.*, Bezeichnung der Massgrössen in der potentiometrischen Analyse. **157**, 203.
— — Potentialgradienten potentiometrischer Titrationen. **157**, 206.
— — Ausgleichspotential bei potentiometrischer Titrationen. **157**, 209.
Hammerschmid, H. und *Lange, E.*, Solvatationsenergie und Verteilungskoeffizienten. **155**, 85.
Harder, A., siehe *Zintl, E.* **154**, 47, 92.
Hardon, H. J., siehe *Moesveld, A. L. Th.* **155**, 238.
Heigl, A., siehe *Wulff, P.* **153**, 187.
Hein, F. und *Retter, W.*, Hydrate des Pentaphenylchromhydroxyds. **156**, 81.
Hellström, N., Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe. I. **157**, 242.
Herbert, W., siehe *Berl, E.* **158**, 273.
Herold, W. und *Wolf, K. L.*, Viscosimeter. **154**, 183.
Hiedemann, E., Die Natur des „dreiatomigen Wasserstoffs". **153**, 210.
Hiltner, W., Affinität und Wärmetönung der Hydrierung von $C{=}C$-Doppelbindungen. **158**, 398.
Högen, J., siehe *Weissberger, A.* **156**, 321.
Hohn, H. F., siehe *Klemenc, A.* **154**, 385.

Iliin, B., Irreversible Prozesse in kolloiden Systemen und Sorptionshystheresis. **155**, 257.
— Adsorption und Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen. **155**, 403.
— und *Wassilieff, S.*, Umkehrung der Reihenfolge von Benetzungswärmen. **158**, 365.
Imre, L., Oberflächenvorgänge an koagulierenden Niederschlägen. II. **153**, 127.
— Oberflächenvorgänge an Kristallgittern. I. Das Adsorptionssystem $BaSO_4$—Elektrolytlösung. **153**, 262.
v. Itallie, Th. B., siehe *Katz, J. R.* **155**, 199.

Jänecke, E., Schmelzen unter Druck. **156**, 161.
Jenckel, E., Dissoziationswärme des Sauerstoffs. **155**, 100.
Jirgensons, B., Maximale flockende Wirkung organischer Stoffe. **158**, 56.
Jost, W., Gleichgewicht zwischen Chlor, Brom und *BrCl*. **153**, 143.

Kamienski, B., Elektrostatische Potentiale an der Phasengrenze und Flotationsprozess. **158**, 441.
Kappanna, A. N., Kinetik der Zersetzung von CCl_3CO_2H in wässeriger Lösung. **158**, 355.
Katz, J. R., Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. X. **158**, 346.
— und *Derksen, J. C.*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke- und der Brotbereitung. IX. **158**, 337.
— und *v. Itallie, Th. B.*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. VII. **155**, 199.
— *Samec, M.* und *Derksen, J. C.*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. VIII. **158**, 321.
Keinert, M., Das System *Ag—Cu—Mn*. **156**, 291.
Klemenc, A. und *Hohn, H. F.*, Vorgänge bei der Glimmlichtelektrolyse. **154**, 385.
— und *Patat, F.*, Verhalten von atomarem *H*. III. *Hg*-Hydrid. **158**, 65.
Klockmann, R., siehe *Hahn, F. L.* **157**, 203, 206, 209.
Knorr, C. A., siehe *Edler, H.* **158**, 433.
— Katalytische Wirkungen des Systems *Pd—H*. **157**, 143.
Köhler, G., Elektrosmose durch Palmitinsäurediaphragmen. **157**, 113.
Koenig, F. O., Zur Kenntnis des Kapillarelektrometers und der Elektrokapillarkurve. I. Thermodynamische Ansätze. **154**, 421. II. Experimentelle Prüfung. **154**, 454. III. Temperaturveränderlichkeit der Elektrokapillarkurve. **157**, 96.
— Der Depolarisationsstrom im Kapillarelektrometer. **156**, 38.
Kordes, E., Thermodynamik konzentrierter Lösungen. I. Eutektische Systeme. **158**, 1.
Kosakewitsch, P. P. und *Uschakowa, E. S.*, Berechnung von Molekulardimensionen für Oberflächenschichten. **157**, 188.
Krauss, A., siehe *Magnus, A.* **158**, 161.
Kremann, R., Existiert auf den Schmelzdiagrammen binärer Systeme ein mittlerer horizontaler Teil? **154**, 136.
Kreuchen, K. H., Elektrolytische Untersuchungen an *Zn*-Einkristallen. **155**, 161.
Kromrey, G. G., siehe *Erdey-Grúz, T.* **157**, 213.
Kubelka, P. und *Sövegjártó, E.*, Kinetik der Oxydation von Benzoat mit Permanganat. **154**, 379.
Küchler, K., siehe *Bennewitz, K.* **153**, 443.
Kühne, S., siehe *Schiemann, G.* **156**, 397.
Kyropoulos, S., Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Mineralschmieröle. **154**, 358.

Lange, E., siehe *Andauer, M.* **156**, 241.
— siehe *Hammerschmid, H.* **155**, 85.
— und *Streeck, H.*, Verdünnungswärme einiger 2-1-wertiger bzw. 1-2-wertiger Salze in grosser Verdünnung. II. **157**, 1.
Larsson, E., Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. IV. **153**, 299. V. **153**, 466.
— und *Adell, B.*, Elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. I. **156**, 352. II. **156**, 381. III. **157**, 342.
v. Lengyel, B., Phasengrenzpotential Quarz—Elektrolytlösungen. **153**, 425.
— Potentialbildung an Graphitelektroden. **154**, 371.
Lepin, L., Adsorption von aliphatischen Säuren an „gasfreier" Kohle. **155**, 109.
Lewin, P., siehe *Frumkin, A.* **157**, 442.
Lewina, S., siehe *Frumkin, A.* **155**, 41.
Liebhafsky, H. A., Hydrolyse des Jods. **155**, 289.
Liebreich, E., Wasserstoffaufnahme beim Lösungsvorgang des *Fe*. **155**, 123.
— Kathodische Passivitätserscheinungen. **156**, 41.
— Erwiderung. **156**, 319.
Lifschitz, I. und *Reggiani, M.*, Untersuchungen über den *Becquerel*-Effekt. IV. **155**, 431.
Lih, K. H., siehe *Fromherz, H.* **153**, 321.

Magnus, A. und *Krauss, A.*, Adsorption von Gasen und Gasgemischen an Holzkohle. **158**, 161.
— und *Windeck, H.*, Adsorption von Äthylen an Holzkohle, Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd. **153**, 113.
Manegold, E. und *Schneider, F. A.*, Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen. I. Elektrische Einführung von *H* in Glas. **158**, 197.
Marder, M., siehe *Volmer, M.* **154**, 97.
Matavulj, P. G., siehe *Puschin, N. A.* **158**, 290.
Maurer, E. und *Bischof, W.*, *Mn*-Reduktion bei der Stahlherstellung. **157**, 285.
Mazee, W. M., siehe *Smits, A.* **153**, 255. **155**, 143.
Moesveld, A. L. Th. und *Hardon, H. J.*, Elektrostriktion. **155**, 238.
Monosson, A. M. und *Pleskow, W. A.*, Leitfähigkeit der Alkalinitrate in flüssigem NH_3. **156**, 176.
Müller, E. und *Schwabe, K.*, Haftfestigkeit und Natur des von den Platinmetallen sorbierten Wasserstoffs. **154**, 143.
Müller, F., Theorie und Methodik des Elektronenröhrenpotentiometers zur Messung elektromotorischer Kräfte. **155**, 451.
Mukherjee, I. N., siehe *Roychoudhury, S.* **157**, 435.
Mumbrauer, R., Mischkristallbildung kleinster Substanzmengen. **156**, 113.

Neumann, M. B., Wärmekapazität des binären Systems Essigsäure+Wasser. **158**, 258.
Neumayr, S., siehe *Zintl, E.* **154**, 92.
Nikitin, B., siehe *Erbacher, O.* **158**, 216, 231.
Nikuradse, A., Leitfähigkeit von reinen Flüssigkeiten. **155**, 59.
Noddack, I. und *Noddack, W.*, Geochemie des Rheniums. **154**, 207.

Ochiai, E., siehe *Staudinger, H.* **158**, 35.
Ostwald, Wo., Phasen-Grenzflächen, -Grenzlinien, -Grenzpunkte. **158**, 91.

Patat, F., siehe *Klemenc, A.* **158**, 65.
Pearson, T. G., Manometer zur Messung niederer Drucke leichtkondensierbarer Gase. **156**, 86.
Peters, K. und *Wagner, O. H.*, Äthylen- und Acetylenbildung aus Methan in elektrischen Entladungen. **153**, 161.
Pietsch, E., *Grosse-Eggebrecht, B.* und *Roman, W.*, Topochemie der Korrosion und Passivität. II. **157**, 363.
Pillarsky, R., siehe *Schiemann, G.* **156**, 397.
Pilojan, A., siehe *Bruns, B.* **155**, 77.
Pleskow, W. A., siehe *Monosson, A. M.* **156**, 176.
Popescu, V. D., siehe *Angelescu, E.* **156**, 258, 304.
Procopiu, St., Elektromotorische Kraft an bewegten Elektroden und elektrokinetisches Potential der Metalle. **154**, 322.
Proskurnin, M. und *Frumkin, A.*, Nullpunkt der Ladung von *Ag*. **155**, 29.
Puschin, N. A. und *Matavulj, P. G.*, Brechungsindex flüssiger Mischungen. I. **158**, 290.
Pyschow, W., siehe *Bruns, B.* **157**, 57.

Rabinowitsch, A. J. und *Fodimann, E. B.*, Ionenaustausch und kataphoretisches Potential. VIII. Elektrolytkoagulation der Kolloide. **154**, 255.
v. Recklinghausen, H., siehe *Freundlich, H.* **157**, 325.
Redlich, O. und *Rosenfeld, P.*, Das partielle molare Volumen von gelösten Elektrolyten. I. **155**, 65.
Reggiani, M., siehe *Lifschitz, I.* **155**, 431.
Reichardt, H., Abweichungen von der *Helmholtz*schen Theorie elektrokinetischer Erscheinungen. **154**, 337.
Reinhardt, L., siehe *Berl, E.* **158**, 273.
Reisz, M., siehe *Buchböck, G.* **156**, 232.
Retter, W., siehe *Hein, F.* **156**, 81.
Roman, W., siehe *Pietsch, E.* **157**, 363.
Roselius, W., siehe *Schiemann, G.* **156**, 397.
Rosenfeld, P., siehe *Redlich, O.* **155**, 65.
Roychoudhury, S. und *Mukherjee, I. N.*, Aktivierte Kohle. **157**, 435.

Salditt, F., siehe *Cassel, H.* **155**, 321.
Samec, M. und *Katz, J. R.* (mit *Derksen, J. C.*), Verkleistern und Retrogradieren bei mit nativer Stärke verwandten Substanzen. **158**, 321.
Scarpa, O., Elektromotorische Kräfte in geschlossenen metallischen Stromkreisen von gleichmässiger Temperatur. **156**, 225.
Scherrer, P. und *Staub, H.*, Koagulationsvorgang bei kolloidem *Au*. **154**, 309.
Scherschewer, J. M., siehe *Brodsky, A. E.* **155**, 417.
Schieferdecker, W., siehe *Bennewitz, K.* **157**, 32.
Schiemann, G., mit *Pillarsky, R.*, *Kühne, S.*, *Roselius, W.* und *Winkelmüller, W.*, Refraktometrischer Wert des Fluors in organischen Verbindungen. **156**, 397. — Bemerkung. **158**, 421.

Schlüter, H., Über Adsorption. **153**, 68.
Schmidt, O., Berichtigung. **154**, 187.
Schneider, F. A., siehe *Manegold, E.* **158**, 197.
Schryver, L. A., siehe *Günther, P.* **158**, 297.
Schultze, W., siehe *Volmer, M.* **156**, 1.
Schulz, G. V., Solvatationsgleichung in kolloiden Lösungen. **158**, 237.
Schwabe, K., siehe *Müller, E.* **154**, 143.
Schwarz, K., Überführungen und Überführungspotentiale in metallischen Lösungen. **154**, 245.
— Überführungspotentiale und -Zahlen in metallischen Lösungen. **156**, 227.
Sieverts, A., Absorption von Stickstoff durch Eisen. **155**, 299.
— und *Hagen, H.*, Das System Eisen—Wasserstoff. **155**, 314.
Siomi, K., siehe *Tamaru, S.* **157**, 447.
Smakula, A., siehe *Wassermann, A.* **155**, 366.
— und *Wassermann, A.*, Ultraviolettabsorption der geometrisch isomeren Stilbene und Zimtsäuren. **155**, 353.
Smits, A., Überhitzung und intensive Trocknung von Flüssigkeiten. **153**, 253.
— Allotropie bei Flüssigkeiten. I. **153**, 287.
— und *Swart, E. L.*, *Bruin, P.* und *Mazee, W. M.*, Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts. I. **153**, 255. II. **155**, 143.
Socolik, A. S., Wärmekapazitäten der wässerigen Lösungen von Schwefelsäure. **158**, 305.
Sövegjártó, E., siehe *Kubelka, P.* **154**, 379.
Sommermeyer, K., Ein empfindliches Membranmanometer. **155**, 208.
Spychalski, R., siehe *Thiessen, P. A.* **156**, 435.
Starik, I. E., Kolloideigenschaften des Poloniums. I. **157**, 269.
Staub, H., siehe *Scherrer, P.* **154**, 309.
Staudinger, H., Über hochpolymere Verbindungen. 50. Mitteilung. **153**, 391.
— und *Ochiai, E.*, Über hochpolymere Verbindungen. 57. Mitteilung: Viscositätsmessungen an Lösungen von Fadenmolekülen. **158**, 3.
Straumanis, M., siehe *Centnerszwer, M.* **156**, 23.
— Zur Theorie der Metallauflösung. II. **153**, 107. III. **156**, 150.
Streeck, H., siehe *Lange, E.* **157**, 1.
Suchowolskaja, S., siehe *Talmud, D.* **154**, 277.
Swart, E. L., siehe *Smits, A.* **153**, 255. **155**, 143.

Talmud, D., Benetzung und Adsorption an der Grenzfläche dreier Phasen. **156**, 237.
— und *Suchowolskaja, S.*, Stabilität des elementaren Schaumes. **154**, 277.
Tamaru, S., *Siomi, K.* und *Adati, M.*, Thermische Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. I. $CaCO_3$. **157**, 447.
Terwellen, J., Über Adsorption. **153**, 52.
Thiel, A., Bemerkung. **153**, 112.
Thiessen, P. A., Aufbau des Gerüstes eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilchen. **156**, 457.
— und *Spychalski, R.*, Anordnung der Moleküle in Seifenmicelen. **156**, 435.
— und *Triebel, E.*, Gestalt der Teilchen in Hydrosolen von *Na*-Oleat. **156**, 309.
Titow, W. S., siehe *Wolkowa, Z. W.* **155**, 51.

Triebel, E., siehe *Thiessen, P. A.* **156**, 309.
Trömel, G., Bildung halogenfreien Apatits aus basischen *Ca*-Phosphaten. **158**, 422.
Tronstad, L., Optische Untersuchungen zur Passivität der Metalle. **158**, 369.

Ulmann, M., Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation. **156**, 419.
Uschakowa, E. S., siehe *Kosakewitsch, P. P.* **157**, 188.

Volmer, M., siehe *Brandes, H.* **155**, 466.
— siehe *Erdey-Grúz, T.* **157**, 165, 182.
— Zur Theorie der lyophilen Kolloide. II. **155**, 281.
— und *Marder, M.*, Theorie der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen und unterkühlter fester Modifikationen. **154**, 97.
— und *Schultze, W.*, Kondensation an Kristallen. **156**, 1.
Volqvarts, K., siehe *Brönsted, J. N.* **155**, 211.

Wagner, O. H., siehe *Peters, K.* **153**, 161.
Walden, P., Zustand geschmolzener Salze. **157**, 389.
— und *Birr, E. J.*, Leitfähigkeitsmessungen in Methyläthylketon und Aceton. **153**, 1.
Wark, E. E. und *Wark, J. W.*, Komplexverbindungen der Weinsäure mit dreiwertigen Metallen. **157**, 310.
Warming, E., siehe *Brönsted, J. N.* **155**, 343.
Wassermann, A., siehe *Smakula, A.* **155**, 353.
— Dissoziation der Alkalisalze organischer Carbonsäuren. Verdünnungswärme und Aktivitätskoeffizienten der Alkalicitrate. **155**, 378.
— und *Smakula, A.*, Ultraviolettabsorption und Isomerie der Malein- und Fumarsäure. **155**, 366.
Wassilieff, S., siehe *Iliin, B.* **158**, 365.
Wassmuth, E., siehe *Günther, P.* **158**, 297.
Weissberger, A. und *Fasold, K.*, Wirkungsweise von Lösungsmitteln bei chemischen Reaktionen. II. Salzbildung von Dimethylaminoazobenzol mit Trichloressigsäure in indifferenten Medien. **157**, 65.
— und *Högen, J.*, Wirkungsweise von Lösungsmitteln bei chemischen Reaktionen. I. Reaktion zwischen CCl_3CO_2H und Diazoessigester. **156**, 321.
Wekua, K., siehe *Günther, P.* **154**, 193.
Werner, O., Die Natur der sogenannten Radiokolloide. **156**, 89.
Windeck, H., siehe *Magnus, A.* **153**, 113.
Winkelmüller, W., siehe *Schiemann, G.* **156**, 397.
Winther, Chr., Über den *Becquerel*-Effekt. IV. **155**, 225.
Wolf, K. L., siehe *Herold, W.* **154**, 183.
Wolkowa, Z. W. und *Titow, W. S.*, Viscositätsisothermen und differentiale Verdünnungswärmen von wässerigen Lösungen. **155**, 51.
Wulff, P. und *Heigl, A.*, Dichtebestimmung fester Stoffe. **153**, 187.

Zarubina, O., siehe *Frumkin, A.* **155**, 41.
Zintl, E. und *Harder, A.*, Metalle und Legierungen. II. Polyplumbide, Polystannide und ihr Übergang in Metallphasen. **154**, 47.

Zintl, E., Goubeau, J. und *Dullenkopf, W.*, Metalle und Legierungen. I. Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des *Na* in flüssigem NH_3. **154**, 1.
— *Harder, A.* und *Neumayr, S.*, *Debye-Scherrer*-Diagramme luftempfindlicher Legierungen. **154**, 92.
Zirkler, J., Zum Problem der *Haber*schen Glaskette. **155**, 75.

Besprechungen.

Abderhalden, E., siehe *Ehrenberg, R.* **153**, 320.
— siehe *Klarmann-Bloomfield, E.* **153**, 158.
— siehe *Schmidt, W. J.*
Abegg, R., Auerbach, F. und *Koppel, J.*, Handbuch der anorganischen Chemie. IV. Bd., 3. Abt., 2. Teil: Eisen. B. Verbindungen des Eisens. **153**, 153.
Angerer, E., Wissenschaftliche Photographie. **158**, 446.
Auerbach, F., siehe *Abegg, R.* **153**, 153.

Barr, G., A Monograph of Viscometry. **155**, 156.
Benedicks, C. und *Löfquist, H.*, Non-metallic Inclusions in Iron and Steel. **154**, 190.
Biltz, H. und *Biltz, W.*, Ausführung quantitativer Analysen. **157**, 473.
Bohr, N., Atomtheorie und Naturbeschreibung. **158**, 159.
Boyle, R., Der skeptische Chemiker. (Ostwalds Klassiker, Nr. 222.) **153**, 154.
Briegleb, G. und *Wolf, K. L.*, Lichtzerstreuung, *Kerr*-Effekt und Molekülstruktur. **157**, 471.

Darrow, K. K., Elementare Einführung in die physikalische Statistik, insbesondere in die Theorie des metallischen Zustands. **155**, 157.
Dehlinger, U., Röntgenforschung in der Metallkunde. **158**, 319.
Dehn, E., Algebraic Charts. **158**, 314.
Doelter, C. und *Leitmeier, H.*, Handbuch der Mineralchemie. Bd. IV, Lief. 20 und 21. **154**, 335. Bd. IV, Lief. 22. **157**, 164.

Ehrenberg, R., Die radiometrische Mikroanalyse. (*Abderhaldens* Handbuch, Lief. 341.) **153**, 320.
Ephraim, F., Anorganische Chemie. **153**, 471.

Feigl, F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. **154**, 332.
Fowler, R. H., Statistische Mechanik. Übersetzt von *O. Halpern* und *H. Smereker*. **158**, 445.
Frank, S., Mess-Entladungsstrecken (Ionenstrecken). **157**, 321.
Freundlich, H., Kapillarchemie. Bd. I. **153**, 159.

Gassner, G., Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genussmittel. **155**, 472.
Gehlhoff, G., Lehrbuch der technischen Physik. **156**, 77.
Georg, A., siehe *Vogel, H.* **155**, 84.
Gessner, H., Die Schlämmanalyse. **155**, 159.
Goranson, R. W., Thermodynamic Relations in Multicomponent Systems. **155**, 156.

Haas, A., Einführung in die theoretische Physik. Bd. II. **158**, 152.
— Atomtheorie. **158**, 152.
Haber, F., siehe *Smith, T. B.* **158**, 447.
Hake, A., siehe *Stock, A.* **158**, 317.
Halpern, O., siehe *Fowler, R. H.* **158**, 445.
Hedges, E. S., Colloids. **158**, 159.
Heller, G., Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophenin. **156**, 79.
Holmyard, E. J., Makers of Chemistry. **158**, 154.
Houtermans, F. G., Neuere Arbeiten über die Quantentheorie des Atomkerns. **154**, 191.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Laboratoriums der photographischen Abteilung. **158**, 447.

Jaffé, G., Zwei Dialoge über Raum und Zeit. **156**, 78.
Johnsen, A., Über den Unterschied von Mineralien und Lebewesen. **158**, 314.

Keen, B. A., Die physikalischen Eigenschaften des Bodens. **155**, 472.
Keinath, G., A. T. M. Archiv für technisches Messen. **158**, 315.
Klarmann-Bloomfield, E., Darstellung metallorganischer Verbindungen. (*Abderhaldens* Handbuch, Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte.) **153**, 158.
Klement, R., siehe *Riesenfeld, E. H.* **158**, 317.
Körber, F. und *Schiebold, E.*, Fortschritte der Röntgenforschung. **157**, 470.
Koetschau, R., Das Erdöl und verwandte Stoffe. **158**, 318.
Kohlschütter, V., siehe *Smith-Haber.* **158**, 447.
Kolthoff, I. M., unter Mitwirkung von *Menzel, H.* Die Massanalyse. **158**, 316.
— The Colorimetric and Potentiometric Determination of p_H. Outline of Electrometric Titrations. **158**, 448.
Koppel, I., Chemiker-Kalender 1931. **154**, 190.
— siehe *Abegg, R.* **153**, 153.
Kruyt, H. R., Colloids. **153**, 156.
Küster, E., Über Zonenbildung in kolloidalen Medien. **158**, 318.

Lampert, H., Die physikalische Seite des Blutgerinnungsproblems. **158**, 158.
Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. **154**, 188.
Leitmeier, H., siehe *Doelter, C.* **154**, 335. **157**, 164.
Linck, G., Ernst Abbe. **157**, 472.
Löfquist, H., siehe *Benedicks, C.* **154**, 190.
Loewen, H., Einführung in die organische Chemie. **153**, 159.

Mark, H., siehe *Meyer, K. H.* **157**, 469.
Menzel, H., siehe *Kolthoff, I. M.* **158**, 316.
Meyer, K. H. und *Mark, H.*, Der Aufbau hochpolymerer organischer Naturstoffe. **157**, 469.
Meyerson, E., Identität und Wirklichkeit. **158**, 160.
Mohr, H., Der Nutzglimmer. Natur, Vorkommen, Gewinnung, Verwendung. **154**, 334.

National Physical Laboratory (London), Report for the Year 1929. **156**, 239.
Nernst, W. (*Nernst-Schoenfliess*), Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. **157**, 473.
Newman, P. H., Electrolytic Conduction. **153**, 156.

Ostwald, Wo., Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse. **155**, 158.
— Organische Chemie und Kolloidchemie. **155**, 158.

Pincussen, L., Photobiologie. **155**, 160.
Pirani, M., bearbeitet von *Runge, J.*, Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik. **158**, 314.
Pohl, R. W., Einführung in die Physik. Bd. I: Mechanik und Akustik. **158**, 153.
Prausnitz, P. H. und *Reitstötter, J.*, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten. **158**, 313.

Rabald, E., Werkstoffe. **157**, 320.
Rabinowitsch, E., Grundbegriffe der Chemie. **155**, 84.
Reitstötter, J., siehe *Prausnitz, P. H.* **158**, 313.
Rieche, A., Alkylperoxyde und Ozonide. **154**, 191.
Riesenfeld, E. H., unter Mitwirkung von *Klement, R.*, Anorganisch-chemisches Praktikum. **158**, 317.
v. Rohr, M., Zur Geschichte der Zeissschen Werkstätte bis zum Tode Ernst Abbes. **157**, 472.
Runge, J., siehe *Pirani, M.* **158**, 314.
Rupp, E., Experimentelle Untersuchungen über Elektronenbeugung. **154**, 334.

Sauerwald, F., Physikalische Chemie der metallurgischen Reaktionen. **153**, 154.
Schiebold, E., siehe *Körber, F.* **157**, 470.
Schmidt, W. J., Dichroitische Färbung tierischer und pflanzlicher Gewebe. **158**, 446.
Schuchardt, G., Hilfsbuch für die Nachforschung in deutschen Patentschriften. **153**, 159.
— Patentbeschreibung und Patentschrift. **158**, 158.
Smereker, H., siehe *Fowler, R. H.* **158**, 445.
Smith, T. B., Analytical Processes. **158**, 315.
Smith-Haber, herausgegeben von *Kohlschütter, V.*, Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. **158**, 447.
Smithells, C. J., Impurities in Metals. **154**, 189.
Späte, Fr., Weiss-, Hohl- und Geräteglas. **157**, 320.
Stadnikoff, G., Die Chemie der Kohlen. **157**, 468.
Stähler, A., siehe *Stock, A.* **158**, 317.
Stamberger, P., The Colloid Chemistry of Rubber. **153**, 157.
Stiasny, E., Gerbereichemie (Chromgerbung). **155**, 471.
Stock, A. und *Stähler, A.*, mitbearbeitet von *Hake, A.*, Praktikum der quantitativen organischen Analyse. **158**, 317.

Truttwin, H., Grundriss der kosmetischen Chemie. **158**, 318.

Ukrainisches wissenschaftliches Forschungsinstitut für Zuckerindustrie, Mitteilungen. II, 1/2. **155**, 473.

Valentiner, S., Elektrische Messmethoden und Messinstrumente. **157**, 468.
Vernadsky, W. J., Geochemie in ausgewählten Kapiteln. **154**, 333.
Vogel, H. und *Georg, A.*, Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. **155**, 84.

Waeser, B., Alkalien und Erdalkalien in ausgewählten Kapiteln. **157**, 323.
Winkler, A., Ausgewählte Untersuchungen für das chemische Laboratorium. **157**, 322.
Woldman, N. E., Physical Metallurgy. **153**, 155.
Wolf, K. L., siehe *Briegleb, G.* **157**, 471.
Wyckoff, R. W. G., The Structure of Crystals. **158**, 319.

Zenneck, J., Aus Physik und Technik. **158**, 157.
Zschacke, F. H., Glas. Seine Herstellung und Verwendung. **156**, 469.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

N. v. Kolossowsky und *W. Udowenko*, Über die spezifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe bei den Siedepunkten und über die Theorie der Nebelbildung und des Regenfallen. III. Mitteilung. (Eingegangen am 24. 10. 31.)

Erich Müller, Zur Passivität des Chroms. III. (Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. 1. 32.)

H. Lachs und *Stephan Chwalitzki*, Einfluß der Nichtelektrolyte auf die Koagulationswerte von Elektrolyten. (Eingegangen am 2. 1. 32.)

Vladimir Majer und *Vladimir Marešek*, Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in heterogenen Systemen. Über die Oxydation von Anthracen mittels Chromsäure. (Eingegangen am 29. 12. 32.)

Niels Bjerrum und *Edward Jósefowicz*, Studien über Ionenverteilungskoeffizienten. II. Löslichkeiten von Tetraäthylsalzen und Tetraäthylammoniumhalogeniden in verschiedenen Lösungsmitteln. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 12. 31.)

F. Neumann, Untersuchungen zur Zustandsgleichung des Wasserdampfes. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 12. 31.)

G. Kornfeld und *A. Stern*, Die thermische Zersetzung des Benzophenondiazids. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 1. 32.)

M. Keinert, Das System Silber—Kupfer—Zink. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 1. 32.)

W. A. Roth und *G. Becker*, Beiträge zur physikalischen Chemie des Rheniums. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 1. 32.)

Béla v. Lengyel und *Tibor Mátrai*, Beiträge zum Verhalten der Quarzelektroden. II. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 24. 1. 32.)

Erik Larsson, Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. IV. Die Dissoziationskonstanten einiger Fettsäuren mit verzweigten Kohlenstoffketten und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen. (Eingegangen am 11. 1. 32.)

Erik Larsson, Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. V. Die Dissoziationskonstanten einiger aliphatischen ungesättigten Säuren und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen. (Eingegangen am 11. 1. 32.)

Jyôe Mune, Die Hydrolysegeschwindigkeit von Phosphorsäure. (Eingegangen am 28. 1. 32.)

Seisuro Tamaru und *Kengo Sioma*, Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. II. Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Strontiumcarbonat mittels Hochtemperaturvakuumwaage. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 1. 2. 32.)

B. Lange, Über die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in Kolloiden. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 1. 32.)

B. Lange und *C. Schusterius*, Die Lichtabsorption wässeriger Kaliumpermanganat-Lösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 1. 32.)

B. Lange und *C. Schusterius*, Die Absorption des Wassers im sichtbaren Spektralgebiet. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 1. 32.)